

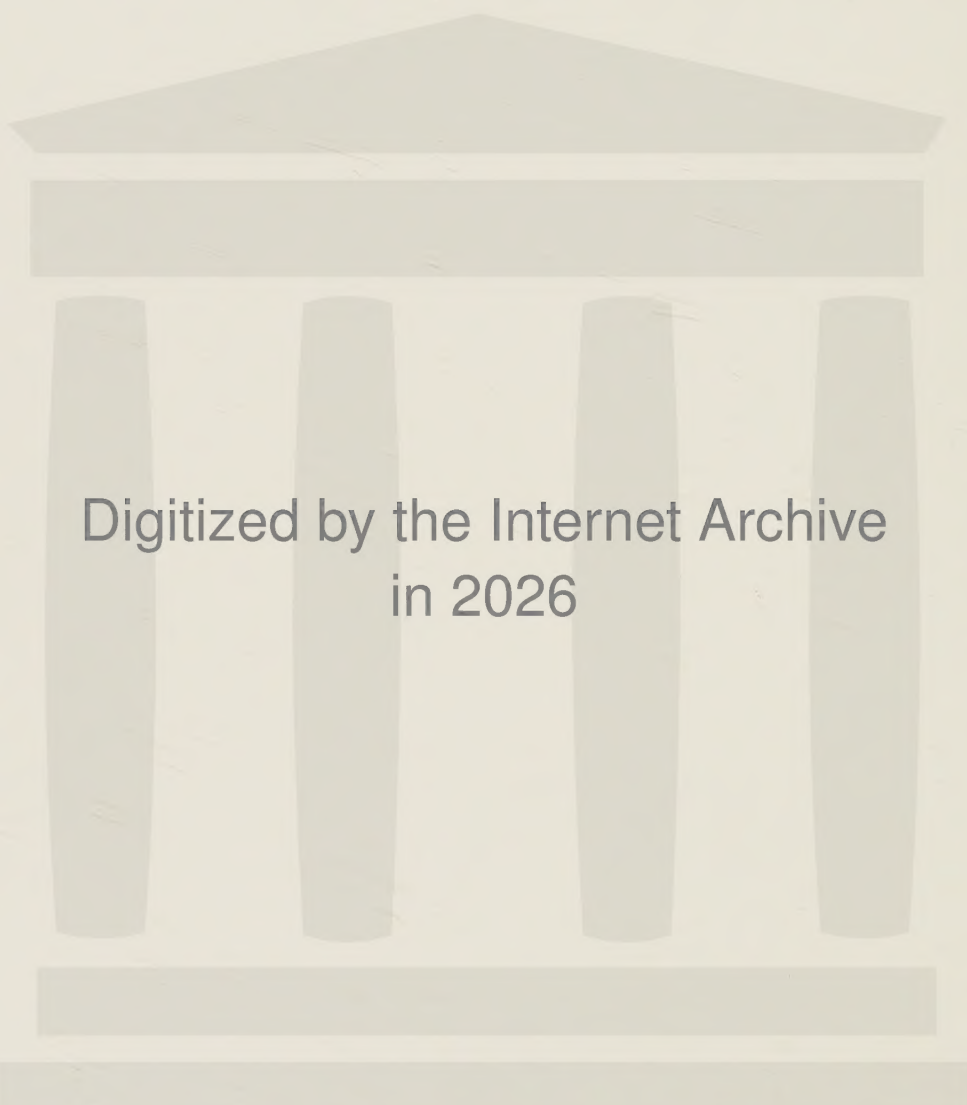
Nukleophile Substitution  
polycyclischer, aromatischer  
Kohlenwasserstoffe über  
ihre EDA-Komplexe im  
Grund- und Anregungszustand

*Frankfurt am Main 1974*

Lutz Schrott







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41550826\\_0028](https://archive.org/details/IA41550826_0028)

Nukleophile Substitution  
polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe  
über ihre EDA - Komplexe  
im Grund- und Anregungszustand.

Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
vorgelegt beim Fachbereich Chemie der  
Johann Wolfgang Goethe - Universität  
zu Frankfurt am Main

von  
Dekan: Prof. Dr. F. BECKER  
Lutz Schrott

aus St. Joachimsthal.

Frankfurt am Main

1973



Gedruckt mit Genehmigung  
des Fachbereichs Chemie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Frankfurt a. Main

Dekan: Prof. Dr. F. BECKER  
1. Gutachter: Prof. Dr. M. WILK  
2. Gutachter: Prof. Dr. D. REHM

Tag der mündl. Prüfung  
12. Februar 1974



Herrn Professor Dr. Manfred Wilk,

Für Ingrid aus Dankbarkeit,

meinem sehr verehrten Lehrer, danke ich herzlich für das interessante Thema, das große Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich für die Unterstützung, die er mir zukommen ließ.





## Inhaltsverzeichnis.

|                                                                        | Seite |
|------------------------------------------------------------------------|-------|
| Einführung                                                             | 1     |
| Bildung von Radikalkationen polykonden-<br>sierter Aromaten.           | 12    |
| EDA - Komplexe im Grundzustand.                                        | 15    |
| Reaktionen von Radikalkationen aus EDA -<br>Komplexen im Grundzustand. | 21    |
| Dimerisierung                                                          | 31    |
| Dimerisierung mit $\text{HClO}_4$ .                                    | 38    |
| Radikalkationen in angeregten Komplexen.                               | 53    |
| Reaktionen lichtangeregter EDA - Komplexe.                             | 61    |
| Interpretation der IR - Spektren.                                      | 78    |
| $^1\text{H}$ - NMR - Spektren.                                         | 85    |
| Abbau der Salze nach ZINCKE.                                           | 94    |
| Massenspektren.                                                        | 95    |

Für Ingrid aus Dankbarkeit.



## Inhaltsübersicht.

|                                                                     | Seite |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung                                                          | 1     |
| Bildung von Radikalkationen polykondensierter Aromaten.             | 12    |
| EDA - Komplexe im Grundzustand.                                     | 15    |
| Reaktionen von Radikalkationen aus EDA - Komplexen im Grundzustand. | 21    |
| Dimerisierung von Aromaten mit TFE.                                 | 31    |
| Dimerisierung mit $\text{HClO}_4$ .                                 | 48    |
| Radikalkationen in angeregten Komplexen.                            | 53    |
| Reaktionen lichtangeregter EDA - Komplexe.                          | 62    |
| Interpretation der IR - Spektren.                                   | 78    |
| $^1\text{H}$ - NMR - Spektren.                                      | 84    |
| Abbau der Salze nach ZINCKE.                                        | 94    |
| Massenspektren.                                                     | 95    |



|                                           | Seite |
|-------------------------------------------|-------|
| UV - Spektren                             | 103   |
| Darstellung der untersuchten Verbindungen | 106   |
| ZINCKE - Abbau                            | 112   |
| Zusammenfassung                           | 113   |
| Literaturverzeichnis                      | 116   |
| Lebenslauf                                | 125   |



## Einleitung

Seit KENNAWAY<sup>1)</sup> im Jahre 1929 erstmals durch eine reine chemische Substanz, 1,2,5,6 - Dibenzanthracen (DB[a,h]A), Krebs erzeugen konnte, hat die Forschung auf dem Gebiet der chemischen Carcinogenese eine rasche Entwicklung erfahren.

Im Laufe der Zeit wurden zwar immer mehr krebsauslösende Substanzen isoliert und synthetisiert, doch ist die Wirkungsweise immer noch ungeklärt, wie durch irreversible Veränderungen aus gesunden Zellen Krebszellen entstehen.

"In vivo" - Experimente führen zu schwer deutbaren Ergebnissen, da hier zu viele Faktoren in unüberblickbarer Weise zusammenwirken und durch die experimentellen Eingriffe das Fließgleichgewicht in der lebenden Zelle zu stark gestört wird.

Resultate, die auf diese Art erhalten werden, können nur als Hinweis gewertet werden, in welcher Richtung



"in vitro" - Versuche mit isolierten Zellbestandteilen durchzuführen sind, von denen man Aufschluß über die Wechselwirkung zwischen carcinogenen Substanzen, wie z.B. alkylierenden Agentien, aromatischen Aminen, Azofarbstoffen und Heterocyclen, einerseits und Proteinen oder Nukleinsäuren andererseits erwarten kann.

Erstmals geben MILLER<sup>1)</sup> und HEIDELBERGER et al.<sup>3a,b)</sup> Hinweise auf Bindungen zwischen Proteinen und krebserzeugenden, polycyclischen Aromaten, einer großen Gruppe von Carcinogenen, die wegen ihres einfachen Aufbaus von vielen Forschern intensiv untersucht wurden. Als alternierende Kohlenwasserstoffe sind die polykondensierten Aromaten theoretisch relativ einfach zu behandeln. Obwohl sie im chemischen Sinn verhältnismäßig reaktionsträge sind, da sie keine reaktiven Substituenten besitzen, gehören viele von ihnen zu den am stärksten wirksamen Carcinogenen.

Man hat deshalb immer wieder versucht, physikalische und physikalisch - chemische Eigenschaften dieser Verbindungen mit ihrer carcinogenen Wirksamkeit in Beziehung zu setzen.



Die vorgenannten Forscher (2, 3a,b) können z.B. eine Korrelation zwischen dieser Wirksamkeit und der Konzentration an proteingebundenem Kohlenwasserstoff finden, jedoch gilt diese nicht ohne Ausnahmen.

Als  $\pi$ -elektronenreiche Systeme sind die polycyclischen Aromaten zur Ausbildung von Elektronen - Donor - Akzeptor (EDA) - Komplexen fähig. Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die Elektronendonator- und -akzeptoreigenschaften der polycyclischen Carcinogene mit der onkogenen Wirksamkeit zu korrelieren (4 - 9, 27), jedoch konnte in keinem Fall eine einfache, allgemein gültige derartige Beziehung festgestellt werden. Die Ergebnisse wurden teilweise in sich widersprechender Weise interpretiert (10).

Bei den alkylierend wirkenden Agentien hat man als Reaktionsprodukte mit Nukleinsäuren alkylierte Nukleobasen gefunden und darauf ihre Carcinogenität zurückgeführt.

In Analogie dazu kann man annehmen, daß mit den carci-



nogenen, polycyclischen Aromaten eine "Arylierungsreaktion" zur Ausbildung kovalenter Bindungen mit den Zellrezeptoren führt. Durch "in vivo" - Versuche mit Tritium - bzw.  $^{13}\text{C}$  - markierten Kohlenwasserstoffen erhalten HEIDELBERGER und DAVENPORT<sup>11)</sup> erste Hinweise darauf, daß tatsächlich solche Kovalenzen zu den Nukleinsäuren ausgebildet werden, wobei nach BROOKES und LAWLEY<sup>12)</sup> die Menge der an die DNS gebundenen, radioaktiv markierten Kohlenwasserstoffe ihrer Carcinogenität korrelierbar ist. GOSHMAN und HEIDELBERGER<sup>13)</sup> können diese Beziehung jedoch nicht bestätigen.

Es erhebt sich die Frage, ob der Aromat selbst carcinogen wirkt, was wegen der bekannten chemischen Reaktionsträgheit angezweifelt werden kann, oder ob ein aktiver Metabolit das "ultimate carcinogen" ist. PULLMAN et al.<sup>14)</sup> ordnen aufgrund experimenteller und theoretischer Untersuchungen bestimmte Bereiche in polycyclischen Aromaten den sogenannten "K-, L- und M- Regionen" zu. Für die krebsauslösende Wirksamkeit ist das Vorhandensein einer reaktiven, elektronenreichen "K - Region" mit Doppelbindungscharakter bei gleichzeitiger Desaktivierung der "L - Region" durch Substituenten



entscheidend. Aufbauend auf diesen Überlegungen entwickelt BOYLAND<sup>15)</sup> eine Hypothese, derzufolge die aromatischen Carcinogene an dieser Doppelbindung zu Epoxiden metabolisiert werden, die als unmittelbares Carcinogen wirken sollen.

Durch einige Ergebnisse aus Untersuchungen mit synthetisierten K - Region - Epoxiden scheint diese Annahme bestätigt zu werden.

Neueste "in vitro" - Experimente von GROVER et al.<sup>17)</sup> und MARQUARDT et al.<sup>18)</sup> lassen erkennen, daß die K - Region - Epoxide der Kohlenwasserstoffe 3 - Methylcholanthren (MCA), Benz[a]anthracen (BA) und DB[a,h]A stärker aktiv bei der Erzeugung maligner Transformationen in bestimmten, isolierten Hamsterembryo- und Mäusezellen wirken als die entsprechenden Polycyclen. Jedoch ergeben sich unter den gleichen Bedingungen z. B. für das 7 - Methylbenz[a]anthracen - 5,6 - epoxid oder das 7 - Brommethyl - 12 - methylbenz[a]anthracen - 5,6 - epoxid umgekehrte Verhältnisse; hier sind die reinen Kohlenwasserstoffe in Mäuseprostatazellen in der Erzeugung maligner Veränderungen schwächer aktiv als die Epoxide.



Auch bei "in vivo" - Untersuchungen sind die K - Region - Epoxide schwächer carcinogen, als die jeweiligen Kohlenwasserstoffe. MILLER et al.<sup>16)</sup> vergleichen beispielsweise die carcinogene Wirksamkeit von BA und 7 - Methylbenz[a]anthracen mit deren K - Region - Epoxiden bei Ratten und Mäusen. Bei beiden Tierarten sind die Epoxide schwächer wirksam.

Betrachtet man diese und die vorher genannten Ergebnisse, so wird klar, daß man die K - Region - Epoxide der carcinogenen Aromaten schwerlich als "ultimate carcinogen" bezeichnen darf, wenngleich damit nicht ausgeschlossen ist, daß die Epoxidbildung im Verlauf der chemischen Carcinogenese eine Rolle spielen kann. BOYLAND<sup>103)</sup> zieht die Möglichkeit in Betracht, daß das aktive Carcinogen eine reaktive Form des Kohlenwasserstoffes sein könnte - Radikal oder Ion -, die eine Vorstufe des Epoxids ist.

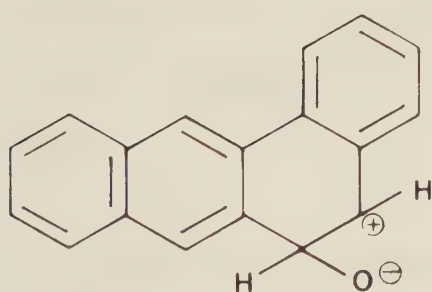
Bei der Untersuchung des Metabolismus von methylsubstituierten Carcinogenen, wie 7,12 - Dimethylbenz[a]anthracen (DMBA), finden BOYLAND und SIMS<sup>19)</sup> hauptsächlich Hydroxymethylderivate als Metaboliten. Sie



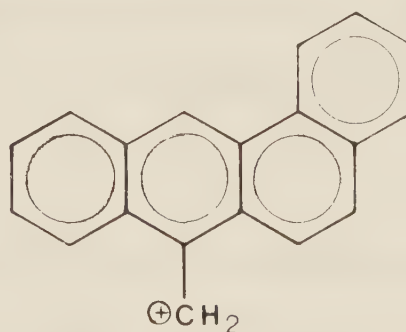
sind im Test schwächer carcinogen wirksam als die jeweiligen Kohlenwasserstoffe, weshalb auch hier als aktive Spezies eine ionische oder radikalische Vorstufe des Hydroxyderivates vermutet wird.

Die aktive Spezies bei der Epoxidbildung können nach DIPPLE et al.<sup>104)</sup> aralkylierende Verbindungen der allgemeinen Form I sein.

Für die methylsubstituierten Carcinogene kann nach Meinung der gleichen Autoren ein Carboniumion der Form II als Vorstufe der Hydroxymethylderivate formuliert werden.



I



II



LESKO et al.<sup>105)</sup> und HOFFMANN et al.<sup>106)</sup> berichten über Reaktionen der Carcinogene Benzo[a]pyren (BP), MCA und DMBA und anderen polycyclischen Aromaten mit DNA und Polynukleotiden in wässrigen oder wässrig-äthanolischen Systemen. Diese Reaktionen werden durch  $J_2$  induziert. ROCHLITZ<sup>56)</sup>, WILK und GIRKE<sup>57)</sup> nehmen bei der Reaktion zwischen beispielsweise BP und Pyridin bzw. Purin- und Pyrimidinbasen das durch  $J_2$ -Oxidation auf aktiven Oberflächen erhaltene BP-Radikalkation als reaktive Spezies an. Im Gegensatz dazu vermuten CASPARY et al.<sup>107)</sup> aufgrund von ESR-Messungen an den wässrigen Reaktionsmischungen Radikale als reaktive Zwischenstufe der Kohlenwasserstoffe. Diese jodinduzierten Reaktionen im wässrigen Medium sind spezifisch: unter gleichen Bedingungen reagieren die nichtcarcinogenen Benzo[e]pyren und BA z.B. mit DNA in viel geringerem Umfang als die angeführten Carcinogene.

Als anwendbarer Mechanismus für die Radikalbildung wird das, auf einer Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von BP basierende, allgemeine Reaktionsschema von JEFTIĆ und ADAMS<sup>108)</sup> angenommen, das



über einen dreistufigen Oxidationsprozeß zum 6 - Oxybenzo|a|pyren - radikal führt.

Die Bildung dieses Radikals sowie des 6 - Hydroxy - BP nach der Inkubation von BP mit Leberhomogenat wird auch von NAGATA et al.<sup>109)</sup> beobachtet. 6 - Hydroxy - BP bildet, wie aus Untersuchungen von CASPARY et al.<sup>110)</sup> hervorgeht, spontan das Oxyradikal.

Welcher Art die Bindungen zwischen den Kohlenwasserstoffen und DNA oder Polynukleotiden sind, ist in den angeführten Fällen nicht dargelegt.

Auf photochemischem Wege gelangen CAVALIERI et al.<sup>20)</sup> sowie BLACKBURN et al.<sup>21)</sup> zu Konjugaten, in denen das stark carcinogene BP in der 6 - Stellung kovalent mit 1 - Methylcytosin in der 5 - Stellung bzw. Thymin in der 6 - Stellung verknüpft ist.

BLACKBURN et al. hatten für ihre Versuche das Verfahren von ANTONELLO et al.<sup>22 - 24)</sup> leicht abgewandelt. ANTONELLO et al. schreiben den Photoreaktionsprodukten zwischen BP und Purin- und Pyrimidinbasen jedoch



eine andere Konstitution zu als BLACKBURN. Nach ihrer Ansicht erfolgt eine C4 - Cycloaddition zwischen der 7,8 - Doppelbindung des BP und beispielsweise der 5,6 - Doppelbindung im Thymin, wobei durch Spaltung zweier Doppelbindungen und Aufbau zweier Einfachbindungen Cyclobutanderivate gebildet werden. Ähnliche Photoaddukte beschreibt auch RICE<sup>25)</sup>, wobei jedoch der Cyclobutanring aus der K - Region - Doppelbindung gebildet werden soll. Nach seiner Ansicht spielt eine solche Reaktion auch eine Rolle bei der Photoreaktion zwischen radioaktiv markiertem BP und denaturierter DNS, durch die TS'O und LU<sup>26)</sup> dieses Carcinogen chemisch mit der Nukleinsäure verknüpfen konnten.

Bei den angeführten Experimenten ist der wesentliche Schritt, der vom Kohlenwasserstoff zur reaktiven Zwischenstufe oder zum Kunjugat führt, eine Zwei-, Drei- bzw. Vierelektronenoxidation, mit Ausnahme der Arbeiten von ROCHLITZ<sup>56)</sup>, WILK et al.<sup>29, 57)</sup>, bei denen durch eine monovalente Oxidation das Radikalkation als aktive Spezies gebildet wird.

Im Hinblick auf die Klärung der Primärschritte bei der



chemischen Carcinogenese sind Photoreaktionen, die unter der Einwirkung von energiereicher UV - Strahlung ablaufen, nur mit Vorbehalt zu werten. Wir werden jedoch in einem Teil dieser Arbeit zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen die Photochemie einen Weg aufzeigt, über den es gelingt, Modellsubstanzen darzustellen, die für das Problem der Wirkung von polycyclischen, aromatischen Carcinogenen in der Zelle von Bedeutung sein können.



## Bildung von Radikalkationen polykondensierter Aromaten.

Radikalkationen einer Vielzahl polycyclischer Aromaten sind sowohl auf chemischen als auch auf elektrochemischen Wege dargestellt und nachgewiesen worden.

Durch ESR - Messungen können CARRINGTON et al.<sup>35)</sup> belegen, daß beim Lösen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in konzentrierter Schwefelsäure deren Radikalkationen entstehen.

FORBES und SULLIVAN<sup>36)</sup> verwenden das von BUCK et al.<sup>37)</sup> beschriebene System  $\text{AlCl}_3$  - Nitromethan als starken Elektronenakzeptor zur Darstellung von Radikalkationen substituierter Benzole.

Auch die von LEWIS und SINGER<sup>38)</sup> beim Einwirken von  $\text{SbCl}_5$  auf polycyclische Aromaten in Methylenchlorid erhaltenen ESR - Signale stammen nach HOWARTH und FRAENKEL<sup>39)</sup> von den einfach positiv geladenen Radikalen der Kohlenwasserstoffe.



LEWIS und SINGER nennen außerdem noch eine Reihe von Systemen, mit denen Kationradikale von Kohlenwasserstoffen erzeugt werden können:  $\text{BF}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , Jod,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{HClO}_4$ ,  $\text{SO}_2/\text{BF}_3$ .

1957 findet LUND<sup>40)</sup> bei der anodischen Oxydation von Anthracen in Acetonitril in Gegenwart von Pyridin das 9,10 - Dihydroanthracen - dipyridinium - perchlorat, das sich durch Erwärmen mit Wasser oder Behandeln mit kaltem Alkali in das N - (9 - Anthracenyl) - pyridinium - perchlorat überführen läßt. Für diese Reaktion schlagen FRIEND und OHNESORGE<sup>41)</sup> aufgrund ihrer Ergebnisse bei der spannungskontrollierten Oxidation von Anthracen in Acetonitril die primäre Bildung von Radikalkationen vor. Seitdem ist die elektrochemische Oxidation einer Anzahl anderer Aromaten untersucht worden.

MALACHESKY, MARCOUX und ADAMS<sup>42)</sup> erhalten bei der Elektrolyse verschiedener Aromaten ausgezeichnete ESR - Spektren. Das Spektrum, das sie bei der elektrochemischen Oxidation z.B. von Perylen erhalten, ist identisch mit dem in konzentrierter Schwefelsäure gemessenen.



MARCOUX et al.<sup>43)</sup> belegen mit ihren Untersuchungen einen Einelektronenschritt als erste Stufe bei der anodischen Oxidation polycyclischer Aromaten. Dabei bildet eine Gruppe von Polycyclen stabile Radikalkationen, d.h. der erste Schritt ist quasi - reversibel, während die Radikalkationen der anderen Gruppe in sehr raschen chemischen und elektrooxidativen Folgereaktionen verbraucht werden, was den Eindruck erweckt, als seien hier am Elektrodenprozeß zwei oder mehr Elektronen beteiligt.

Durch ESR - Beobachtungen der durch elektrochemische Oxidation von Aromaten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Lösungen können PHELPS und Mitarbeiter<sup>44)</sup> den Einelektronenschritt, der zur Bildung der Radikalkationen führt, beweisen. Auch durch die Untersuchungen in den Arbeitskreisen von PARKER und EBERSON<sup>45 - 48)</sup> wird die Bildung von Aromaten - Radikalkationen bei der anodischen Oxidation bestätigt.

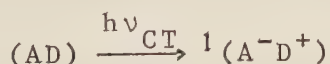


## EDA - Komplexe im Grundzustand.

Die Bildung von Elektronen - Donor - Akzeptor - Komplexen, deren Eigenschaften in einer zusammenfassenden Übersicht von BRIEGLEB<sup>58)</sup> beschrieben sind, ist zwangsläufig mit dem Entstehen von Radikalkationen und Radikalanionen verbunden. Ein EDA - Komplex ist eine intermolekulare Verbindung zwischen einem Elektronendonator D und einem Elektronenakzeptor A, welche unter bestimmten Bedingungen im Grundzustand stabil im Hinblick auf die Dissoziation in die Komponenten ist. Sein Entstehen, das für einen 1:1 - Komplex als



formuliert werden kann, ist im elektronischen Absorptionsspektrum erkennbar, in dem eine oder mehrere neue, in der Regel breite und strukturlose Absorptionsbanden auftreten, die oft bei längeren Wellenlängen liegen als die Absorptionsbanden der Komponenten. Sie können in erster Näherung dem Charge - Transfer - Übergang



zugeschrieben werden. Die dem Maximum dieser Bande



entsprechende Energie wird als Charge - Transfer - Energie  $h\nu_{CT}$  bezeichnet. Dieser Übergang stellt einen Redoxprozeß innerhalb des Komplexes dar, bei dem durch Übertragung eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor ein Radikationenpaar entsteht. Die Beteiligung dieses ionischen Zustandes an der "intermolekularen Elektronendelokalisierung"



bedingt die Stabilität des Komplexes im Grundzustand.

Die Frequenz der ersten Absorptionsbande ist direkt verknüpfbar mit der Fähigkeit der Komponenten Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen; das kommt auch durch die Tatsache zum Ausdruck, daß die Energie des niedrigsten angeregten Charge - Transfer - Zustandes  $^1(D^+A^-)$  durch die Gleichung:

$$E^1(D^+A^-) = IP_D - EA_A - C$$

ausgedrückt werden kann. Hierbei bedeutet  $IP_D$  das Ionisierungspotential des Donors,  $EA_A$  die Elektronenaffinität des Akzeptors und  $C$  die Coulombenergie, die gewonnen wird, wenn man die beiden Ionen auf den intermolekularen Gleichgewichtsabstand zusammenbringt.



Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren in Lösung erhält man über die Stöchiometrie der Komplexe, ihre Dissoziation und die Wahrscheinlichkeit des CT - Übergangs Auskunft.

In Abhängigkeit von der Natur der Komponenten kann man Molekülkomplexe in verschiedene Gruppen einteilen. Wir wollen uns auf 1:1 - Komplexe vom sogenannten  $\pi, \pi$  - Typ beschränken, d.h. das Elektron des Donors stammt aus seinem  $\pi$  - System und wird vom  $\pi$  - System des Akzeptors aufgenommen. In dieser Arbeit werden als Donoren unsubstituierte, polycyclische Aromaten und als Akzeptor p - Chloranil verwendet.

Für eine Anzahl von kristallisierten CT - Komplexen sind auf röntgenspektroskopischem Wege die Abstände der parallel zueinander liegenden Komponenten zu 3,2 - 3,5 Å bestimmt worden. Unter diesen Umständen kann die Überlappung zwischen den  $\pi$  - Orbitalen, die mit maßgebend für die Stabilität der Komplexe ist, schon beachtliche Werte erreichen. Man kann daraus folgern, daß auch in Lösung die Parallelanordnung der Komponenten bevorzugt wird.



Von verschiedenen Forschern wurde versucht, die Komplexbildungseigenschaften der polycyclischen Carcinogene, die als  $\pi$  - elektronenreiche Aromaten mit niedrigem Ionisierungspotential gute Donoren in CT - Komplexen darstellen, mit ihrer krebserzeugenden Aktivität in Beziehung zu setzen.

SZENT-GYÖRGYI et al.<sup>27)</sup> sowie EPSTEIN et al.<sup>28)</sup> untersuchten in diesem Zusammenhang die Jod - Komplexe sehr vieler Aromaten. Sie stellten die Komplexe durch Auftragen der Aromatenlösung auf Whatman Nr.1 Papier und Bedampfen mit Jod her. Nach Angabe der Autoren konnten diese Komplexe wieder in die Komponenten dissoziieren.

Als WILK et al.<sup>29)</sup> solche Jod - Komplexe untersuchten, erhielten sie jedoch andere Resultate. Erzeugt man die Komplexe statt auf Papier auf aktiviertem Kieselgel als Träger, so ist keine Dissoziation zu beobachten, sondern es erfolgt Oligomerisierung und Oxidation zu Chinonen. Die Bildung z.B. des BP - Dimeren, bzw. der Tetrameren des DMBA und MCA über diese sogenannte Jod - Reaktion kann man erklären, wenn man annimmt, daß



im adsorbierten Komplex der jeweilige Aromat einleitend monovalent zum Radikalkation oxidiert wird. Als stark elektrophiles Teilchen reagiert dieses mit einem zweiten Aromatenmolekül zu einem radikalkationischen Dimeren, das dann in einem zweiten Einelektronenprozeß weiteroxidiert wird.

Unsubstituierte Aromaten sind verhältnismäßig oxidationsbeständig. Ihre Halbstufenoxidationspotentiale liegen nach Messungen von PYSH und YANG<sup>30)</sup> und HOPPE<sup>31)</sup> relativ hoch, sodaß sie weder von Sauerstoff, dessen Halbstufenpotential bei +0,40 V liegt, noch von Jod mit einem Halbstufenoxidationspotential von +0,54 V im freien Zustand oder in gelöster Form oxidiert werden können.

Anders ist die Situation, wenn sie an einer aktivierten Oberfläche, wie z.B. auf Kieselgelplatten, adsorbiert sind. Dann können sie, ebenso wie eine Reihe anderer Verbindungen, zu denen aromatische Amine, Azofarbstoffe (32) und Heterocyclen (31) zählen, außer durch Sauerstoff und Jod auch noch durch andere Oxidationsmittel, z.B.  $\text{SO}_2$ , in eine oft große Zahl von



Produkten umgewandelt werden. Ihnen kann ein gemeinsames Intermediärprodukt zugeschrieben werden, nämlich das durch monovalente Oxidation entstandene Radikalkation.

ROONEY und PINK<sup>33, 34)</sup> und FLOCKHART et al.<sup>111)</sup> finden bei einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die an hochaktiven  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Systemen adsorbiert sind, bei ESR - Messungen Signale, die genau den Signalen der Radikalkationen entsprechen, die CARRINGTON et al.<sup>35)</sup> beim Lösen der jeweiligen Aromaten in konzentrierter Schwefelsäure erhalten hatten. Nach Ansicht der Autoren werden sie in einer Säure - Base - Reaktion zwischen den als Lewis - Base fungierenden  $\pi$  - elektronenreichen Kohlenwasserstoffen und Lewis - Säurestellen auf der aktiven Oberfläche gebildet.



Reaktionen von Radikalkationen aus  
EDA - Komplexen im Grundzustand.

WILK et al.<sup>49)</sup> und BRILL<sup>32)</sup> zeigen, daß außer Aromaten (29) auch carcinogene Amine und Azoverbindungen leicht über ihre EDA - Komplexe im Grundzustand im aktiviert adsorbierten Zustand zu reaktiven Radikalkationen oxidiert werden können, die einer Vielzahl von Folgereaktionen unterliegen.

Diese Erkenntnisse sind die Grundlage für die Hypothese, daß Radikalkationen auch bei den Primärprozessen der chemischen Carcinogenese eine wichtige Rolle spielen, zumal EDA - Komplexbildungen auch im molekularbiologischen Bereich bekannt sind (SHINIZKY<sup>50)</sup>). Auch "aktive Oberflächen" in der Zelle sind denkbar, die ähnliche Wirkungen zeigen können wie die "in vitro" verwendeten Kieselgelschichten. Weiterhin ist die Zelle in der Lage, unter physiologischen Bedingungen Oxidationspotentiale zu erreichen, wie sie für den Elektronenübertragungsprozeß an aktiven Oberflächen notwendig sind.



In diesem Zusammenhang sind Versuchsergebnisse von MIKHAILOVSKII und KOZLOV<sup>51)</sup> als Bestärkung dieses Denkmodells zu werten. Sie untersuchen die Elektrochemilumineszenz von Lösungen polycyclischer Kohlenwasserstoffe (KW) in DMF in einem gepulsten System.

Dieses Verfahren erlaubt die Bestimmung der Lebensdauer von Radikalen. Es werden zwei Typen von Ionenradikalen gebildet: langlebige Anion- und kürzerlebige Kationradikale. Die Lebensdauer der Ionenradikale in dem System DMF ~ KW ist dabei korrelierbar mit der carcinogenen Aktivität der entsprechenden KW. Es zeigt sich, daß die Lebensdauer der Anionradikale von starken Carcinogenen länger ist als die von Nichtcarcinogenen. Die Lebensdauer der Kationradikale von Carcinogenen erweist sich in dem verwendeten System am kürzesten von allen gemessenen. Als Grenzwert zwischen Carcinogen und Nichtcarcinogen wird die Lebensdauer der Radikalkationen verwendet. Er liegt in der Größenordnung von 15  $\mu$ sec. Die Ergebnisse führen die Autoren zu der Annahme, daß Radikalkationen bei der durch polycyclische Aromaten ausgelösten chemischen Carcinogenese eine definierte Rolle als Elektronenakzeptoren spielen.



1967 formuliert FRIED und SCHUMM<sup>52)</sup> ein Modell der metabolischen Aktivierung carcinogener Kohlenwasserstoffe am Beispiel der DMBA. Bei der Oxidation des Aromaten mit den monovalenten Oxidationsmitteln  $\text{Fe(III)Fe(III)(CN)}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6$ ,  $\text{K}_3\text{Fe(III)(CN)}_6$  und  $\text{MnO}_2$  erhalten sie neben Peroxiden, Chinonen und Hydroxyderivaten auch Formylderivate, die sich nach Untersuchungen von WEISS und MOOHR<sup>53)</sup> an E. Coli-Systemen physiologisch aktiver erweisen als DMBA selbst. Als Zwischenstufe, aus der alle Reaktionsprodukte hervorgehen, wird das Kationradikal des Kohlenwasserstoffes angesehen, das vom Lösungsmittel Aceton - Wasser an den Positionen 7 und 12 und an den Methylkohlenstoffen angegriffen wird.

Hinweise darauf, daß das Radikalkation des BP mit Nukleinsäuren reagiert, erhielten wir in unserem Arbeitskreis (KNÖLL<sup>54)</sup>). Auch von TS'0 et al.<sup>55)</sup> wird vermutet, daß das BP über sein Radikalkation mit DNS und denaturierter DNS reagiert.

Um die mögliche Rolle von Radikalkationen als arylifizierend wirkendes Agens - in Analogie zu den alkylierend



wirkenden Carcinogenen - für im weitesten Sinne Zellbestandteile zu erforschen, erscheint der Versuch sinnvoll, Modellsubstanzen herzustellen, wie sie in ähnlicher Weise auch "in vivo" zwischen aromatischen Carcinogenen und Zellrezeptoren gebildet werden können.

Die von uns entdeckten Reaktionen der aus EDA - Komplexen auf Kieselgel gebildeten Radikalkationen scheinen dafür einen gangbaren Weg zu weisen.

Erstmals ist es ROCHLITZ<sup>56)</sup> gelungen, die in der sogenannten "Jod - Reaktion" als Zwischenprodukt formulierten Radikalkationen mit dem nukleophil wirkenden Pyridin abzufangen.

Läßt man auf die auf Kieselgel adsorbierten Kohlenwasserstoffe, wie z.B. BP oder DMBA, in Gegenwart von Pyridin Joddampf einwirken, so werden die im CT - Komplex gebildeten Radikalkationen der Kohlenwasserstoffe durch Pyridin als N - Aryl - pyridiniumsalze abgefangen.



Dieser Befund wird von WILK und GIRKE<sup>57)</sup> auf eine Reihe von Purin- und Pyrimidinbasen, sowie auf Nukleotide ausgedehnt. Dabei zeigt sich ein um so breiteres Spektrum an Produkten, je mehr aktive Zentren in den Basen dem elektrophilen Angriff des Radikalkations offenstehen.

Die theoretisch zu erwartende Bildung von Radikalkationen in den EDA - Komplexen ist nicht nur über den aktiviert adsorbierten Zustand experimentell zu belegen.

In den Arbeiten von BIJL et al.<sup>59)</sup> werden Komplexe untersucht, in denen der radikalionische Zustand der energetisch günstigste, d.h. der Grundzustand ist. Im festen Zustand, und bei einigen Systemen auch in alkoholischer Lösung, zeigen die Komplexe des N,N,N',N' - Tetramethyl - p - phenylendiamins (TMPD) mit verschiedenen Halogenbenzochinonen als Akzeptoren ESR - Signale, die dem TMPD - Radikalkation zugeordnet werden können. Dabei ist die Radikalionenbildung im festen Zustand nicht ohne weiteres auch auf den gelösten Zustand übertragbar. Im



Kristall kann zwischen den parallel angeordneten Komplexkomponenten über die Leitungsbänder der Elektronenübergang wahrscheinlich leichter erfolgen als in Lösung.

Die Versuchsergebnisse von WILK und HOPPE<sup>60)</sup> lassen sich in der Weise interpretieren, daß auch in gelösten CT - Komplexen im Grundzustand der Übergang des Elektrons vom Donor zum Akzeptor in beträchtlichem Maße erfolgt.

Polycyclische Aromaten lassen sich über ihre Chloranilkomplexe in Benzol mit Halogenwasserstoffsäuren bei Raumtemperatur ein- bis mehrfach halogenieren.

Dabei ist es unwesentlich ob man die Säure als Gas in die Lösung einleitet, oder heterogen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren arbeitet.

Die Menge des Akzeptors im Donor - Akzeptor - Verhältnis reguliert bei diesen Reaktionen die Zahl der in den Aromaten eintretenden Halogensubstituenten. Der für diese sog. Chloranil - Reaktion vorgeschla-



gene Mechanismus sei am Beispiel des 1 - Brompyrens  
erläutert (Abb. 1).

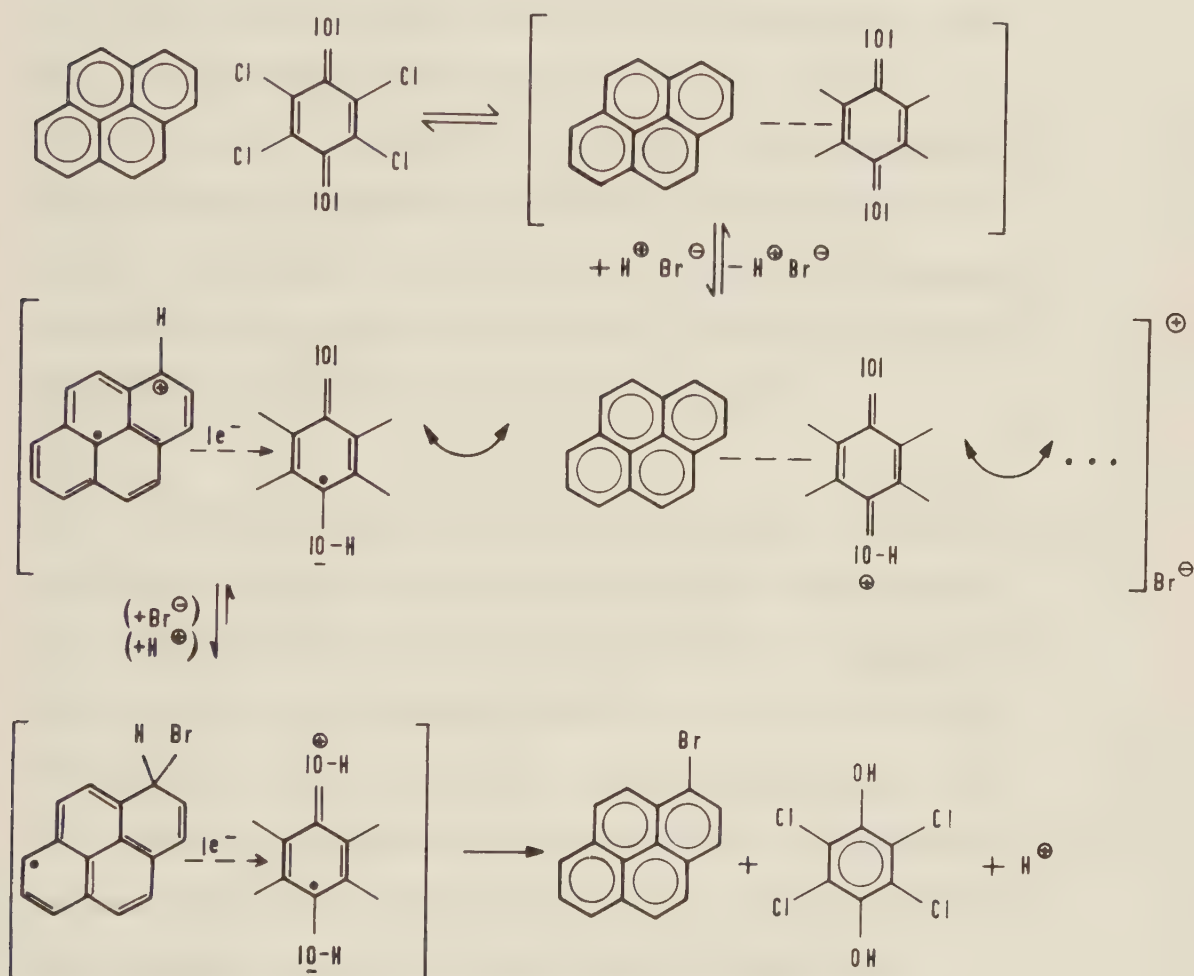


Abb. 1 Mechanismus der Chloranil - Reaktion.

Die Reaktion wird entweder durch einen monovalenten  
Oxidationsschritt eingeleitet, bei dem ein Elektron  
im EDA - Komplex vollständig vom Pyren zum Chlora-



nil übergeht, wobei ein Radikationenpaar entsteht. Das Radikalanion des Chloranils wird von der zugesetzten Bromwasserstoffsäure rasch protoniert. Oder das Proton lagert sich zunächst an der stärksten basischen Stelle im Komplex an, einem Sauerstoffatom des Akzeptors. Dadurch wird dessen Elektronenaffinität stark erhöht und somit der Elektronenübergang auch im Grundzustand erleichtert. In beiden Fällen entsteht das Kationradikal des Aromaten.

Ist das Radikalkation die aktive Spezies bei unserer Reaktion, so wird dieses nukleophil vom Bromidion angegriffen. Durch einen weiteren Oxidationsschritt wird ein zweites Elektron auf das Chloranil übertragen und gleichzeitig durch Eliminierung eines Protons vom Pyren das aromatische System wieder hergestellt. Das Chloranil geht durch Reduktion und Protonenaufnahme in Tetrachlorhydrochinon über.

Für den Verlauf der Reaktion über die Stufe des Radikalkations spricht die Tatsache, daß für einige Aromaten - Chloranil - Komplexe durch ESR - Messungen der Radikalcharakter bewiesen ist (BIJL, ROSE-INNES, KAINER<sup>59</sup>), MACHMER<sup>63</sup>)).



Von SHINE und Mitarbeitern<sup>61)</sup> wird für die Reaktion der Radikalkationenperchlorate, z.B. des Phenothiazins, Thianthrens und Perylens, mit Nukleophilen eine Disproportionierung angenommen.

Auch PARKER und EBERSON<sup>46c)</sup> weisen aufgrund der kinetischen Befunde bei der elektrochemischen Hydroxylierung von Thianthren auf die mögliche Bildung von Dikationen hin.

Ähnliche Disproportionierungen von Kationradikalen in Dikationen und Aromaten werden auch von MERKLE und DISCHER<sup>62)</sup> postuliert, z.B. bei der anodischen Hydroxylierung von Phenothiazin.

Grundsätzlich ist bei allen Reaktionen von Nukleophilen mit anodisch erzeugten Radikalkationen eine mögliche Disproportionierung gemäß

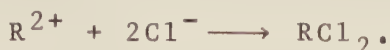


zu berücksichtigen.

Bei der Chloranil - Reaktion ist jedoch die Bildung von Dikation auszuschließen, weil sonst in einer



Säure - Base - Reaktion mit den Halogenidionen überwiegend Dihalogenaromaten entstehen müßten:



Offensichtlich spielt die Protonierung für den Ablauf der Reaktion eine maßgebliche Rolle. Bei der "Chloranil - Reaktion" wird durch den Einfluß von Protonen die Bildung von Radikalkationen im EDA - Komplex sehr begünstigt. Die stark elektrophilen Teilchen reagieren mit den nukleophilen Anionen der eingesetzten Säure.

Verwendet man als Protonendonator aber eine Säure, deren Anion nur sehr schwach nukleophil ist, wie z.B. Trifluoressigsäure (TFE) oder Perchlorsäure, so ist eine derartige Reaktion nicht mehr möglich und es werden andere nukleophile Partner in der Reaktion mit den sehr aktiven Kationradikalen zum Zuge kommen.



### Dimerisierung von Aromaten mit TFE.

Versetzt man die Komplexlösung Pyren - p - Chloranil in Benzol mit viel Trifluoressigsäure, so erhält man nahezu quantitativ Bipyrenyl - (1,1'). Dieser Befund soll näher untersucht werden.

Wir verwenden für unsere Untersuchungen die polycyclischen Aromaten Pyren und Anthracen, weil Vorversuche mit Pyren ein positives Ergebnis versprochen und Anthracen in seinen thermodynamischen Größen in Bezug auf die Komplexbildung mit dem Pyren vergleichbar ist.

Einige dieser Werte (BRIEGLEB et al.<sup>114</sup>) seien hier wiedergegeben. In  $\text{CCl}_4$  ist die Lage der 1. langwelligen Bande des p - Chloranil - Komplexes mit

|           | $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ | $\tilde{\nu}_{103}(\text{cm}^{-1})$ |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Pyren     | 601                               | 16,6                                |
| Anthracen | 625                               | 16,0.                               |



Diesen Werten entsprechen die Charge - Transfer -  
Energien  $h\nu_{CT}$  für

Pyren  $2,05 \text{ eV/Mol} \hat{=} 48 \text{ kcal/Mol}$

Anthracen  $1,99 \text{ eV/Mol} \hat{=} 46 \text{ kcal/Mol.}$

Die Bindungsenergie beträgt für beide Komplexe

$\Delta H = -3,25 \text{ kcal/Mol,}$

die freie Bindungsenthalpie  $\Delta G$  für den

Pyrenkomplex  $\Delta G = -2,25 \text{ kcal/Mol,}$

Anthracenkomplex  $\Delta G = -2,50 \text{ kcal/Mol.}$

Daraus folgt nach

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

daß im Anthracenkomplex das Entropieglied  $T\Delta S$  mit  $-0,75 \text{ kcal/Mol}$  um  $0,25 \text{ kcal/Mol}$  kleiner ist als im Pyrenkomplex mit  $T\Delta S = -1 \text{ kcal/Mol}$ . Das bedeutet, daß beim Pyren bei der Komplexbildung die entropie-senkenden Einflüsse stärker ausgeprägt sind als beim Anthracen, was man durch die bessere Überlappung des Akzeptors mit dem größeren  $\pi$  - Elektronensystem des Pyrens und damit stärkeren Einschränkung von Freiheitsgraden erklären kann.



Die Ionisierungsenergie des Donors, die für die Komplexbildung von ausschlaggebender Bedeutung ist, ergibt sich aus den Chloranil - Komplexen (BRIEGLEB et al.<sup>115</sup>) für

Pyren zu  $IP_D = 7,55 \text{ eV.}$

Anthracen zu  $IP_D = 7,4 \text{ eV.}$

Die Elektronenaffinität  $EA_A$  des Chloranils ist  $EA_A = 1,35 \text{ eV}$  (BRIEGLEB et al.<sup>116</sup>).

Unser Interesse gilt zunächst der Frage, welchen Einfluß die Protonenkonzentration auf den Verlauf der Absorptionsspektren des EDA - Komplexes und der Komponenten ausübt.

Für das System Anthracen - p - Chloranil - TFE ergibt sich mit steigender Konzentration an TFE eine Verschiebung des CT - Absorptionsmaximums nach längeren Wellen. Bei einem Volumenverhältnis benzolische Komplexlösung : TFE wie 1 : 1 beträgt die Wellenlängendifferenz gegenüber dem ursprünglichen Maximum der Komplexbande 65 nm, was einer Erniedrigung der Charge - Transfer - Energie von 194 meV/Mol entspricht.



Da wir keine Veränderung des Anthracen - Spektrums bei Zusatz von Säure feststellen können und auch beim Chloranil durch TFE nur eine verhältnismäßig geringe Rotverschiebung verursacht wird, muß sich der Einfluß der Säure erst im Komplex bemerkbar machen. Das läßt darauf schließen, daß durch den Protonenzusatz im EDA - Komplex sowohl die Elektronenaffinität des Akzeptors ( $EA_A$ ) als auch in besonderem Maße die Coulomb - Wechselwirkungsenergie ( $C$ ) zwischen Donor und geladenem Akzeptor vergrößert werden. Dies entspricht einer Verringerung der Charge - Transfer - Energie  $h\nu_{CT}$ . Welche Beträge auf die einzelnen Energien  $EA_A$  und  $C$  entfallen, ist dabei nicht zu entscheiden.

Versetzt man eine gesättigte, äquimolare, benzolische Lösung von Pyren und p - Chloranil mit TFE im Überschuß, so daß das Volumenverhältnis Komplexlösung : TFE etwa 10 : 5 bis 10 : 7 beträgt, so erhält man nahezu quantitativ Bipyrenyl -(1,1'), das wegen seiner Schwerlöslichkeit ausfällt und dadurch das Gleichgewicht ständig auf die Seite des Endproduktes verschiebt. Zur Durchführung der Reaktion



reichen katalytische Mengen an Säure nicht aus.

Die Ionisation von CT - Komplexen in Lösung ist in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante von verschiedenen Autoren untersucht worden. Es wird dabei übereinstimmend festgestellt, daß in unpolaren Lösungsmitteln die untersuchten Komplexe fast ausschließlich als isolierte Donor - Akzeptor - Paare vorliegen. Geht man zu polaren Medien über, erfolgt Ionenbildung des im wesentlichen nichtionischen Komplexes.

Ein Beispiel, das in dieser Richtung gründlich erforscht wurde, ist der Komplex TMPD - p - Chloranil (59, 64 - 67).

In Cyclohexan wird nur der CT - Komplex gebildet, mit dem Bandenmaximum bei  $\lambda = 870$  nm. In Methanol fehlt diese Bande, aber es werden Absorptionsbanden beobachtet, die charakteristisch für das TMPD - Kationradikal sind.

Dieses Verhalten, wie es beim TMPD - Chloranil zu



finden ist, zeigen auch viele andere Komplexe aus relativ starken Donoren und Akzeptoren.

Von FOSTER und THOMSON<sup>65)</sup> wurden die Spektren von Mischungen des TMPD mit einer Vielzahl von Akzeptoren mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten vermessen. In unpolaren Lösungsmitteln wird in allen Fällen nur die charakteristische CT - Bande beobachtet. In Methanol geben schwache Akzeptoren auch nur die Komplexbande, während bei starken Akzeptoren diese Bande verschwindet und nur die vom  $\text{TMPD}^{\bullet+}$  und teilweise von Akzeptoranionen herrührenden Absorptionen zu beobachten sind.

Die Bildung von freien Radikationen aus dem TMPD - Chloranilsystem belegen EASTMAN et al.<sup>64)</sup> und ISENBERG et al.<sup>66)</sup> durch ESR - Messungen. Während für Lösungen des Komplexes in unpolaren oder schwach polaren Medien keine ESR - Absorption zu beobachten ist, erhält man in Acetonitril starke Signale. Dabei zeigt sich direkt nach dem Vermischen ein Singulett, das dem Chloranil - Semichinon zugeordnet wird. Diesem ist ein Satz von schwächeren Triplets,



die dem  $\text{TMPD}^{\bullet+}$  zuzuschreiben sind, überlagert.

Durch die relative Instabilität des Chloranil - Semichinons verschwindet das Singulett - Signal nach einiger Zeit, während das ESR - Signal des  $\text{TMPD}^{\bullet+}$  über lange Zeit erhalten bleibt.

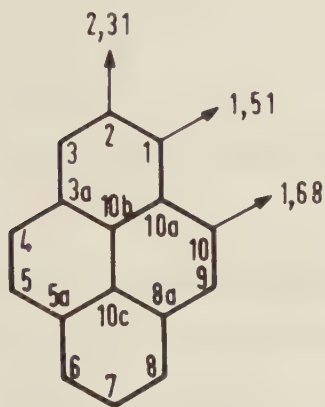
Auf unser Problem übertragen, kann man aus diesen Ergebnissen schließen, daß auch im System Pyren - p - Chloranil durch den Zusatz der TFE die Polarität des Mediums so erhöht wird, daß der Komplex in die Radikationen dissoziiert und die Pyrenkationradikale mit  $\pi$  - elektronenreichen, nukleophilen Pyrenmolekülen, die im Komplexbildungsgleichgewicht unverändert vorhanden sind, reagieren können.

Es muß jedoch bei diesen Überlegungen berücksichtigt werden, daß die Gleichgewichtskonstante bei manchen Komplexen um so kleinere Werte annimmt, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Halbquantitative Berechnungen von DEWAR<sup>68)</sup> mithilfe des NBMO - Verfahrens haben ergeben, daß die Lokali-

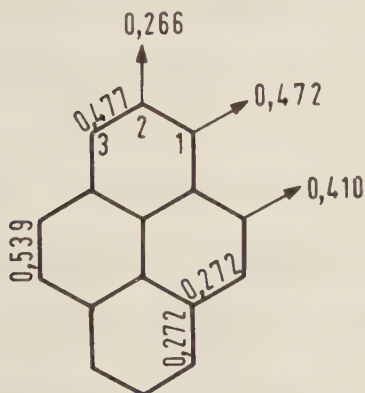


sierungsenergie für die positive Ladung im Pyren in der 1 - Stellung am geringsten ist, d.h. daß die Ablösung eines Elektrons zum Aufbau eines nichtbindenden Molekülorbitals hier die geringste Energie beansprucht, umgekehrt die positive Ladung im entstandenen Radikalkation an dieser Stelle die größte Auf-



enthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Eine Substitution erfolgt hier also am leichtesten. Die von DEWAR gefundenen Werte der Lokalisierungsenergien seien hier in Einheiten von  $\beta$  angeführt.

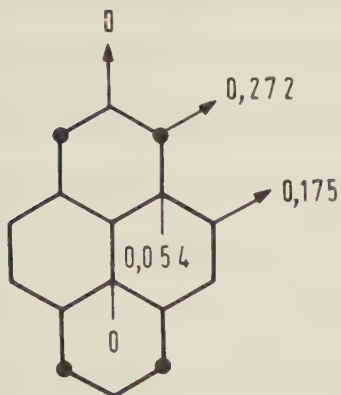
Auch aus dem Moleküldiagramm, das mit Bindungsordnungen und den Indices der freien Valenz wiedergege-



ben sei, erhalten BUU - HOI et al.<sup>69)</sup> als reaktivste Stelle für die Erstsubstitution im Pyren die 1 - Position, da an dieser Stelle der Index der freien Valenz am größten ist.



Zu dem gleichen Resultat gelangen FUKUI und Mitarbeiter<sup>70)</sup> durch Berechnungen der Elektronendichte-



verteilung nach der LCAO - Methode, wonach in der 1 - Stellung im Grundzustand die höchste Elektronendichte herrscht, wie aus dem Schema zu ersehen ist.

(• Position der größten Elektronendichte)

Unter Berücksichtigung all dieser Tatsachen wird ohne weiteres verständlich, warum bei unserer Reaktion die Verknüpfung zweier Pyrenmoleküle so eindeutig in 1 - 1 - Stellung erfolgt.

Ein plausibler Mechanismus für diesen neuen Typ einer Dimerisierungsreaktion sei am Beispiel des Pyrens erläutert (Abb. 2).

Der einleitende Schritt ist, wie bei dem früher beschriebenen Mechanismus (Abb. 1), auch hier die Protonierung des EDA - Komplexes. Das dabei gebildete resonanzstabilisierte Radikalkation greift aber nun



nicht das schwach nukleophile Anion an, sondern das Pyren als stärkstes nukleophiles Agens. Durch einen weiteren monovalenten Oxidationsschritt und Abspaltung zweier Protonen aus dem Dimeren - Radikalkation erfolgt Rearomatisierung. Ein Proton wird an das Anion des Tetrachlor - hydrochinons angelagert. Es handelt sich also in summa um eine protonenkatalysierte Reaktion, bei der das Pyren nukleophil ein Pyrenradikalkation angreift.

Die Existenz eines dimeren Radikalkations des Pyrens beweisen COOPER und FORBES<sup>71)</sup>. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen (in  $\text{SO}_2$  -  $\text{BF}_3$ ) erhalten sie ein ESR - Spektrum, aus dem eindeutig hervorgeht, daß aus einem Pyren - Molekül und einem Pyren - Radikalkation das Radikalkation eines dimeren Pyrens entsteht, in dem das ungepaarte Elektron gleichmäßig über beide Moleküle verteilt ist. Dieser Befund ist analog dem von LEWIS und SINGER<sup>38)</sup>, die erstmals bei der Oxidation von Naphthalin mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ein dimeres Radikalkation ESR - spektroskopisch belegen.

Daß die Verknüpfung tatsächlich in 1 - 1 - Stellung



erfolgt, wird durch das IR - Spektrum bestätigt (Abb. 3), das in seinem gesamten Aufbau viel stärker dem des 1 - Phenyl - (Abb. 4) und 1 - Methylpyrens ähnelt als dem des 2 - Phenylpyrens (Abb. 5).

Außerdem wird die out - of - plane Schwingungsbande bei  $\nu = 835 \text{ cm}^{-1}$ , die der 1,2,3,4 - Tetrasubstitution entspricht im Vergleich zu Pyren (Abb. 6) sehr verstärkt.

Im UV - Spektrum (Abb. 7) erkennt man, daß das Schwingungssystem des Pyrens erhalten geblieben ist. Die Maxima auf der kurzwelligen Seite liegen um etwa 12 nm langwelliger als beim Pyren.

Auch das Massenspektrum, aus dem sich ein Molekulargewicht von 402 ergibt, läßt sich gut interpretieren, wenn man eine 1 - 1 - Verknüpfung voraussetzt (Abb. 8).

Unser Produkt ist in Schmelzpunkt,  $R_F$  - Werten und UV - Spektrum identisch mit dem von FATTADI<sup>72)</sup> dargestellten Bipyrenyl - (1,1').



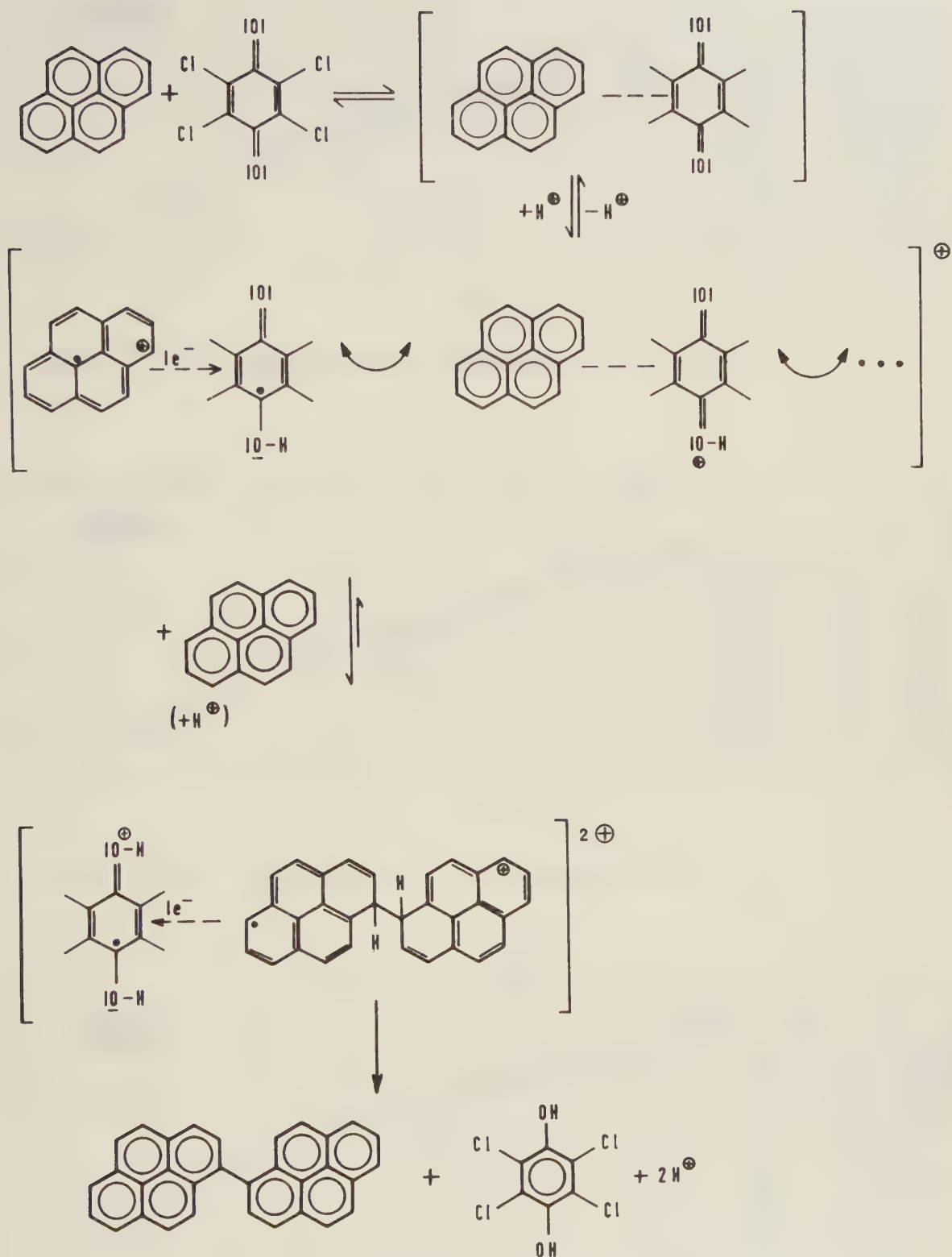


Abb. 2 Mechanismus der Dimerisierungsreaktion.



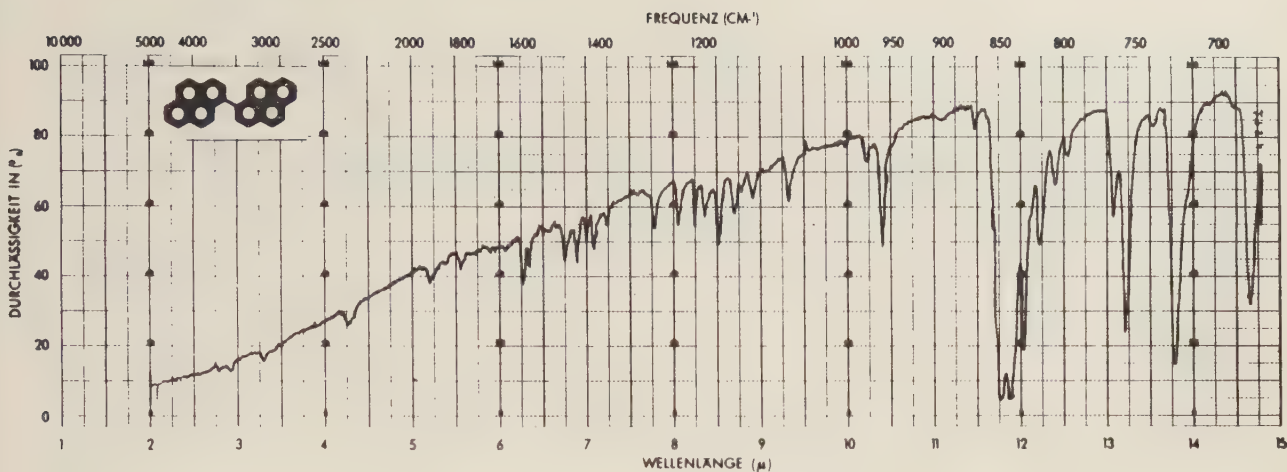


Abb. 3 IR - Spektrum des Bipyrenyls - (1,1').

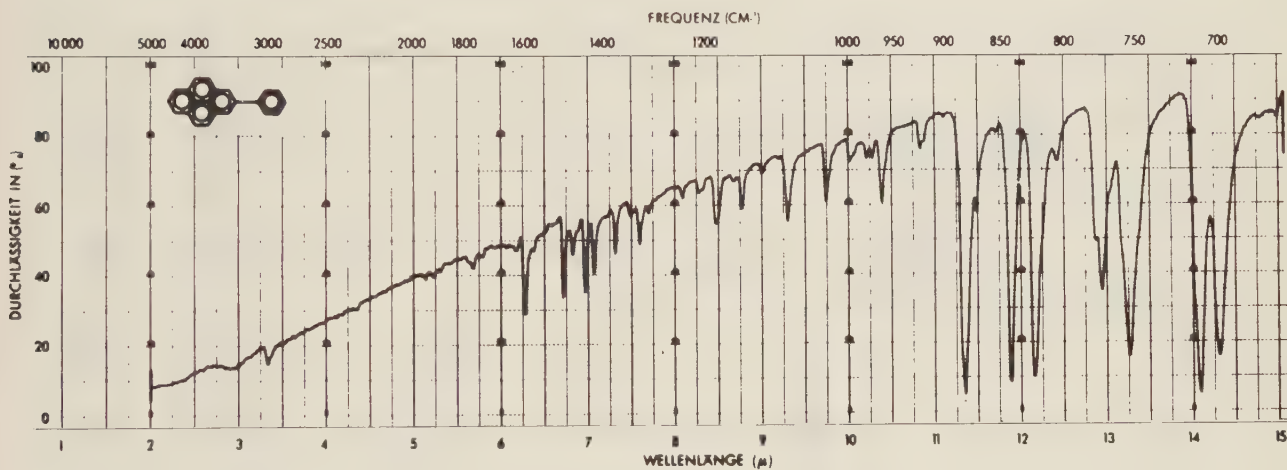


Abb. 5 IR - Spektrum des 2 - Phenylpyrens.

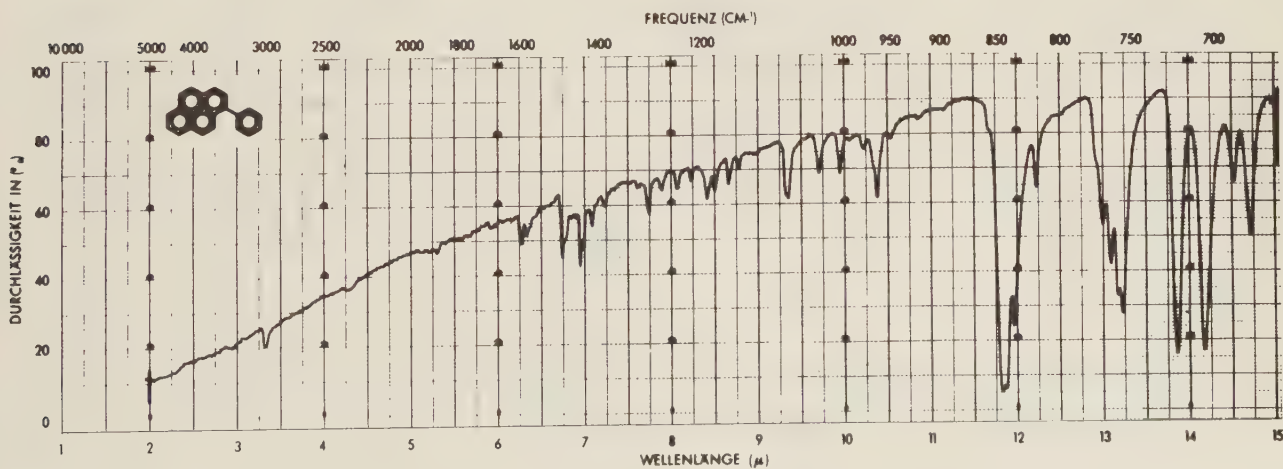


Abb. 4 IR - Spektrum des 1 - Phenylpyrens.



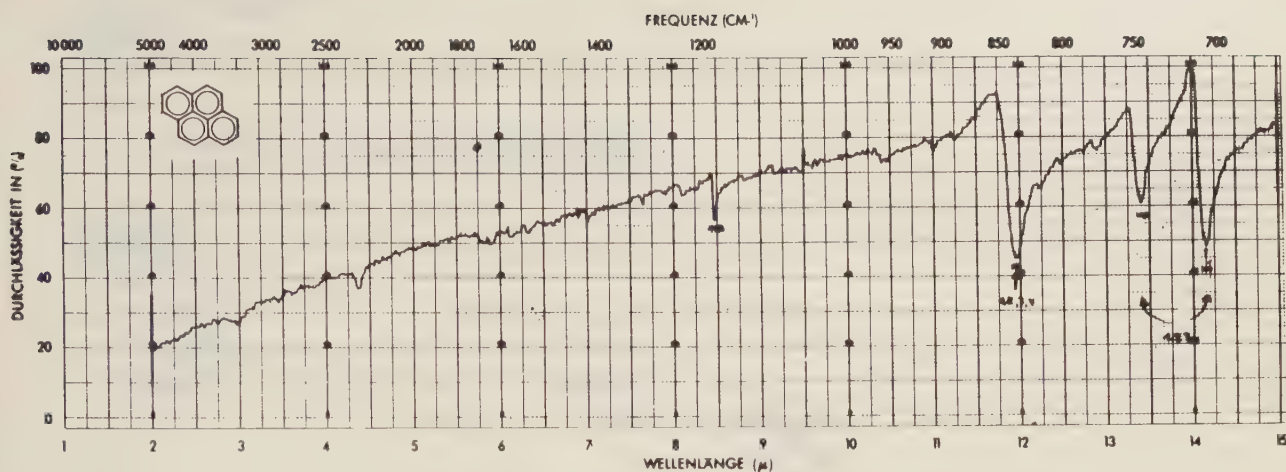


Abb. 6 IR - Spektrum des Pyrens.

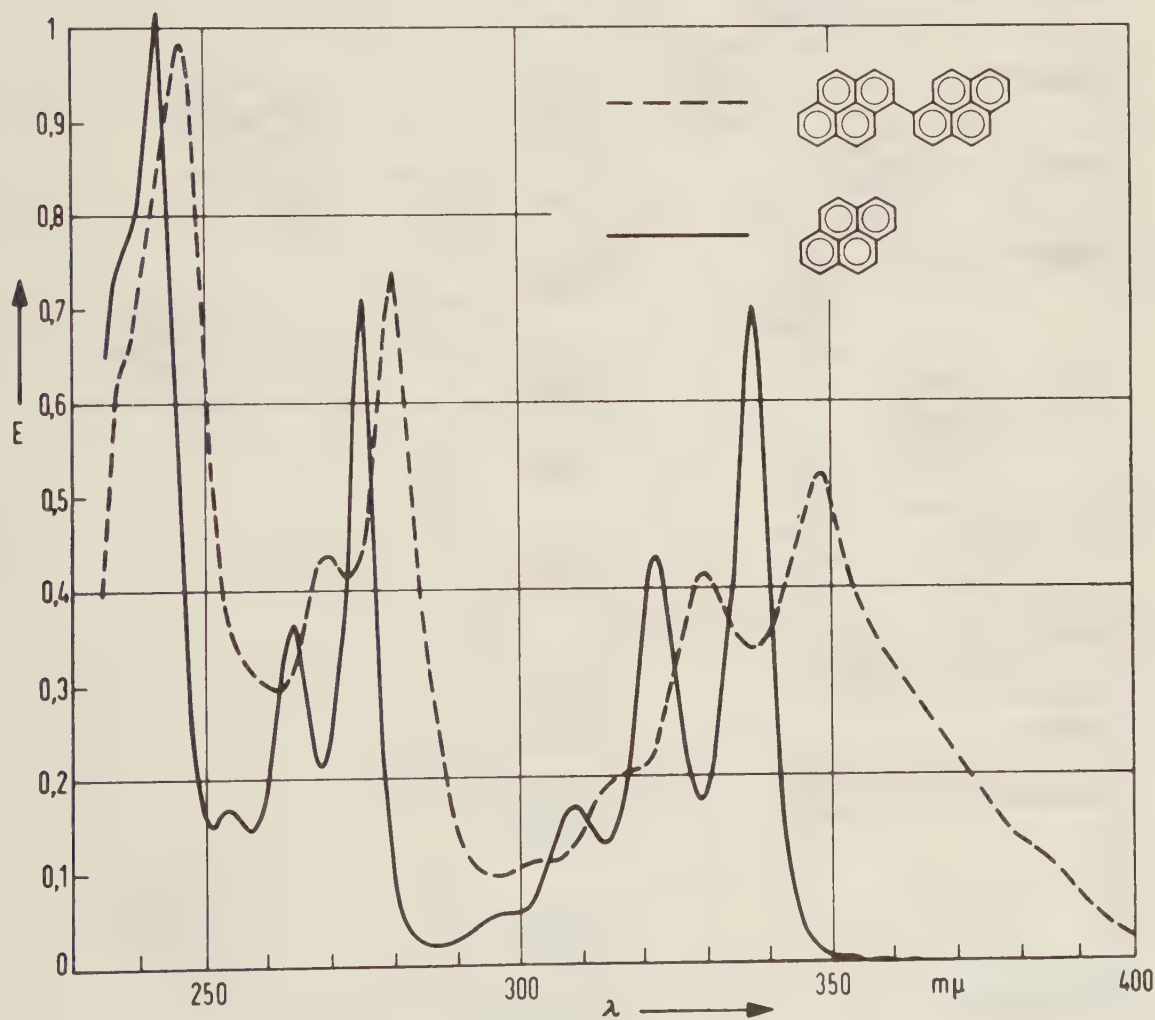


Abb. 7 UV - Spektrum von Pyren und Bipyrenyl - (1,1').



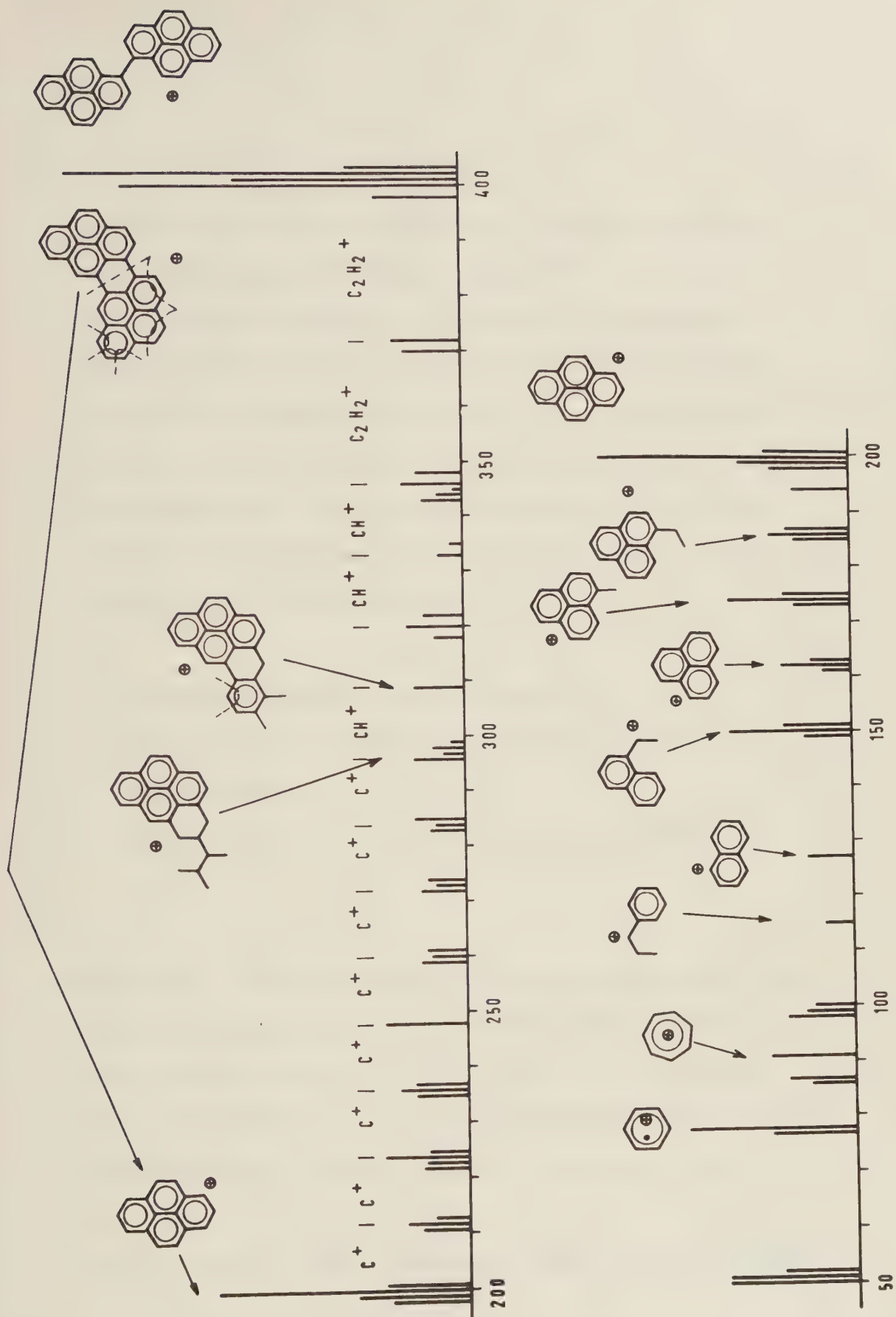


Abb. 8 Massenspektrum des Bipyrenyls - (1,1').



Vom Pyren ist bekannt, daß es in Lösung zur Excimerbildung neigt (FÖRSTER, KASPAR<sup>73</sup>). Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß statt der erwarteten Fluoreszenzlöschung mit zunehmender Konzentration ein Fluoreszenzumschlag auftritt, d.h. im Spektrum des Monomeren erscheint neben dem strukturierten Teil eine neue, strukturlose Komponente, die bei größeren Wellenlängen liegt, bei Pyren in n - Heptan z.B. bei  $\nu = 20\,750\text{ cm}^{-1}$ .

Uns interessierte, ob unser Dimeres

- a) das gleiche Fluoreszenzspektrum aufweist wie das Excimere,
- b) selbst zur weiteren Excimerenbildung befähigt ist.

Man erhält unabhängig von der Konzentration nur ein breites Fluoreszenzmaximum zwischen 450 und 470 nm entsprechend etwa  $22\,200 - 21\,200\text{ cm}^{-1}$ . Es zeigt sich weder eine neue Excimerenkomponente, noch stimmt das Maximum mit dem des Pyren - Excimeren überein.

Das 100 MHz  $^1\text{H}$  - NMR - Spektrum zeigt nur ein einzi-



ges Signal, was darauf hindeutet, daß die beiden Pyrenmoleküle im Dimeren gegeneinander verdreht sind, sodaß eine Parallelanordnung zweier Bipyrenyl - (1,1') - Moleküle für die Excimerenbildung sterisch gehindert ist.

Wie GIRKE<sup>75)</sup> festgestellt hat, erfolgt bei Zusatz von TFE auch eine Dimerisierung des BP über seinen EDA - Komplex mit o - Chloranil.



#### Dimerisierung mit $\text{HClO}_4$ .

Neben der Trifluoressigsäure bietet sich die Perchlorsäure an, als Säure mit schwach nukleophilem Anion für die Reaktion des EDA - Komplexes herangezogen zu werden. Es ergibt sich jedoch von Anfang an eine Schwierigkeit, weil in heterogenen Phasen gearbeitet werden muß, denn der Komplex liegt in Benzol gelöst vor, während die Perchlorsäure als konzentrierte, wässrige Lösung eingesetzt wird. Das bedingt, daß die Protonenkonzentration in der organischen Phase stets sehr klein bleibt. Selbst nach mehrtägigem, kräftigem Rühren des Ansatzes ist keine vollständige Umsetzung zu erzielen und man erhält neben einer Reihe nicht identifizierter Nebenprodukte hauptsächlich unumgesetztes Pyren. Mit einer Ausbeute von einigen Prozent kann man jedoch auch hier Bipyrenyl - (1,1') isolieren. Schmelzpunkt, UV -, IR - Spektrum,  $R_F$  - Wert stimmen mit dem vorher beschriebenen Produkt überein.

Trotz der geringen Ausbeute kann man das Ergebnis



als positiv (im Hinblick auf die Richtigkeit unseres postulierten Reaktionsmechanismus) bezeichnen.

Auch beim Anthracen - Chloranil - Komplex erhält man mit Perchlorsäure (zwar nur mit einigen Prozent Ausbeute) das erwartete Bianthryl - (9,9').

Seine Struktur ist eindeutig gesichert durch Vergleiche mit authentischem Material: durch das Massenspektrum, das ein Molekulargewicht von 354 ausweist; das IR - Spektrum (Abb. 9) und das UV - Spektrum (Abb. 10), die beide identisch sind mit den Spektren, die man mit einem Bianthryl - (9,9'), das nach BELL und WARING<sup>74)</sup> dargestellt ist, erhält.

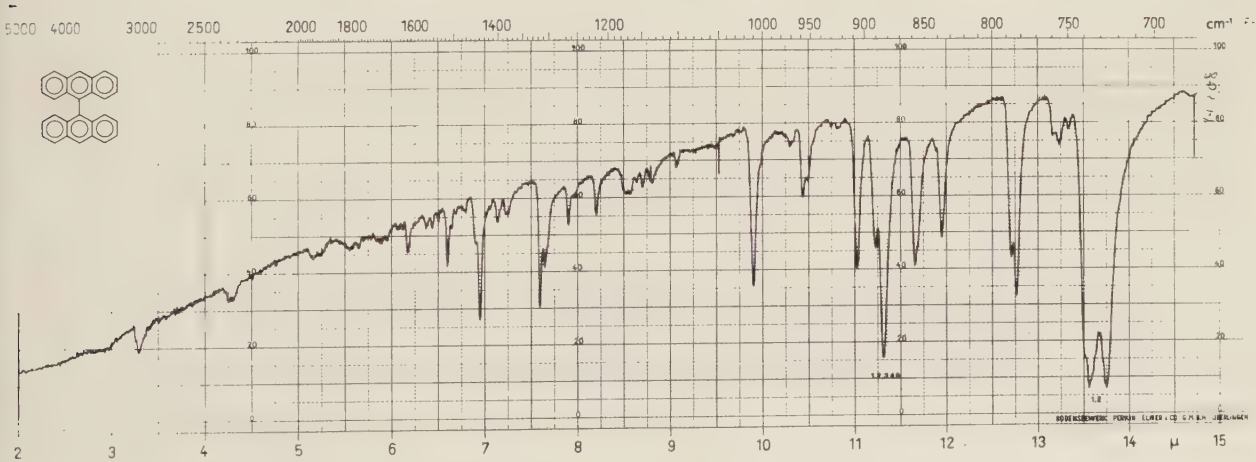


Abb. 9 IR - Spektrum des Bianthryls - (9,9').



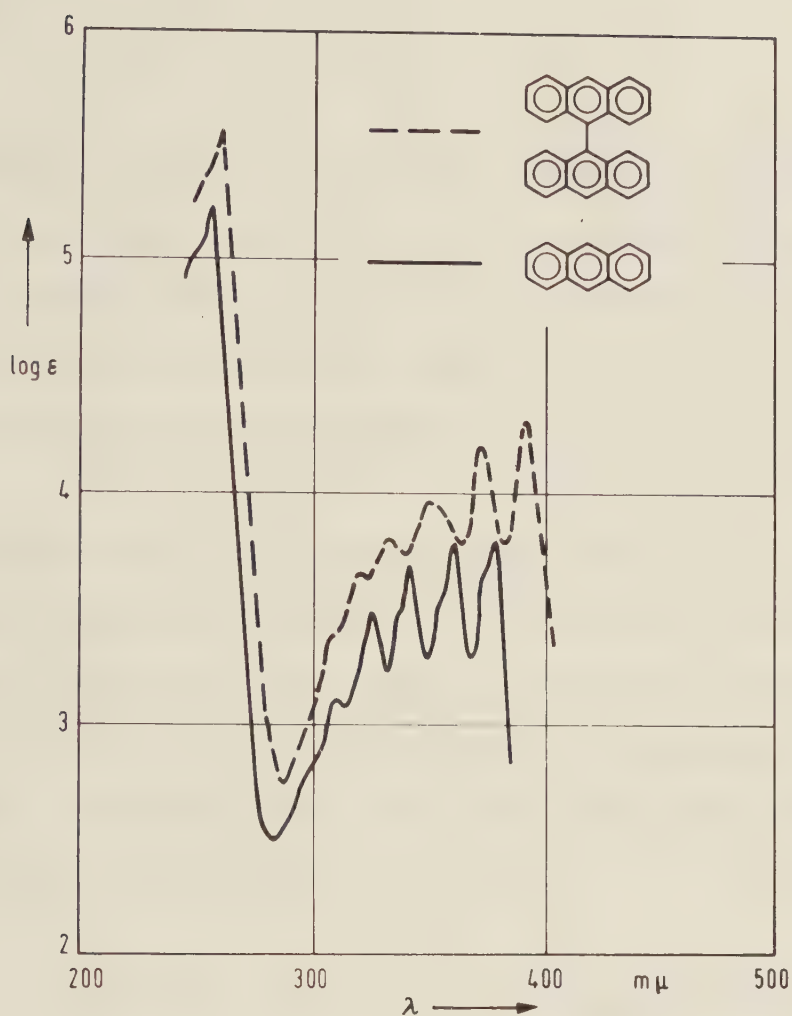


Abb. 10 UV - Spektren von Anthracen und Bianthryl (9,9').

Es zeigt sich keine Mischschmelzpunktsdepression der beiden Produkte; außerdem stimmen sie in den  $R_F$  - Werten überein.



Überraschenderweise gelingt die Dimerisierung des Anthracens über seinen Chloranil - Komplex nicht, wenn man TFE zusetzt. Die für den negativen Ausgang dieses Experimentes verantwortlichen Umstände sind bislang nicht geklärt.

Ein Grund kann sein, daß das Komplexbildungsgleichgewicht durch den Säurezusatz und der damit verbundenen Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels so stark auf die Seite der Komponenten verschoben wird, daß die Radikalkationen nicht mehr in größerer Konzentration gebildet werden können.

Auch ist die Nukleophilie des Anthracens wegen seines kleineren  $\pi$  - Elektronensystems sicher geringer als die des vierkernigen Pyrens.

Eine eventuelle Protonierung des Anthracens durch die TFE vermindert seine Nukleophilie noch mehr, so daß eine Reaktion mit einem Anthracen - Radikalkation nicht mehr möglich ist. Auch die Solvatisierung gebildeter Kationradikale kann sich in diesem System zu Ungunsten der Dimerisierung auswirken.



Den angeführten Arbeiten aus unserem Arbeitskreis ist insgesamt zu entnehmen, daß man den Übergang eines Elektrons von einem Donor zum Akzeptor auch im Grundzustand eines EDA - Komplexes so verstärken kann, daß die gebildeten Radikalkationen Reaktionen mit nukleophilen Agentien eingehen können.



### Radikalkationen in angeregten Komplexen.

Nach der Theorie von MULLIKEN<sup>76)</sup> läßt sich der Grundzustand eines CT - Komplexes quantenmechanisch näherungsweise durch Wechselwirkung zweier Wellenfunktionen darstellen:

$$\Psi_N = a\psi(AD) + b\psi(A^-D^+)$$

$\psi(AD)$  beschreibt den Zustand, in dem hauptsächlich van der Waals Kräfte, Dipol-, Induktions- und Dispersionskräfte, wirken ("no-bond wave function").  $\psi(A^-D^+)$  ist die Wellenfunktion für den ionischen Zustand nach der Elektronenübertragung ("dative bond wave function").

Durch die Wechselwirkung zwischen diesen Zuständen wird der Grundzustand (AD) stabilisiert und bis zu einem gewissen Grad polaren Charakter annehmen. Es gilt jedoch generell  $a \gg b$ .

Die Stabilität des Komplexes hängt von der Energiedifferenz zwischen den Zuständen (AD) und ( $A^-D^+$ ) ab, wobei der zweite in der Regel energiereicher ist.



Je höher die Elektronenaffinität ( $EA_A$ ) des Akzeptors und je geringer das Ionisationspotential des Donors ( $IP_D$ ) ist, um so größer ist der Energiegewinn bei der Komplexbildung.

Der angeregte Zustand kann dargestellt werden durch

$$\Psi_E = a^x \psi(A^-D^+) - b^x \psi(AD).$$

Der reine Charge - Transfer - Zustand ( $A^-D^+$ ) wird destabilisiert durch Wechselwirkung mit dem Zustand ( $AD$ ), wodurch seine Polarität vermindert wird. Es gilt auch hier  $a^x \gg b^x$ . Ferner ist  $a \approx a^x \approx 1$  und  $b \approx b^x \approx 0$ .

Die bei allen CT - Komplexen zu beobachtende charakteristische, starke Absorptionsbande entspricht dem Übergang  $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$ . Die Energie  $h\nu_{CT}$  dieses Übergangs hängt von  $IP_D$  und  $EA_A$  ab. In der Tat werden aus den Absorptionsspektren solcher Komplexe die Werte für Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten bestimmt.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen (CZEKALIA et al.<sup>77</sup>), SHORT et al.<sup>78</sup>) zeigen CT - Komplexe bei Raumtem-



peratur in Lösung keine Fluoreszenz. Ein Grund für diese Tatsache kann in der Instabilität des angeregten Zustandes in Bezug auf das solvatisierte Ionenpaar gesehen werden. Nach der Anregung dissoziiert der Komplex, bevor es zur Emission kommen kann. Die entstehenden solvatisierten Radikationen liegen im Dublett - Zustand vor.

LAGERCRANTZ und YHLAND<sup>79)</sup> können erstmals in Lösung durch ESR - Messungen zeigen, daß die theoretisch vorhergesagten Radikationen tatsächlich aus dem Komplex entstehen, wenn man die CT - Energie einstrahlt. Diese Autoren finden Signale, die den Radikalanionen des Akzeptors entsprechen. Radikationen der Donoren können bei diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden, was auf deren kurze Lebensdauer zurückgeführt wird. Auch die von WARD<sup>80)</sup> in belichteten Komplexlösungen gemessenen ESR - Signale können nur den Radikalanionen des Tetracyanoäthylens und des Pyromellitdianhydrids zugeordnet werden, während kein Signal des als Donor verwendeten THF zu finden ist. Der Autor erklärt dies mit der raschen Weiterreaktion des instabilen Radikal-



kations zu Dimeren oder Polymeren, oder durch eine Disproportionierung zu diamagnetischen Produkten.

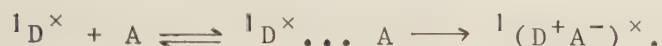
KAWAI, YAMAMOTO und TSUBOMURA<sup>81)</sup> erhalten bei der Blitzbelichtung einer Lösung von p - Dimethoxybenzol (DMB) und s - Trinitrobenzol bzw. Chloranil in Acetonitril ein Kurzzeitabsorptionsspektrum des DMB - Radikalkations, jedoch ist dieses nur in polaren Lösungsmitteln nachweisbar, nicht dagegen in unpolaren.

Zu ähnlichen Befunden gelangen WELLER<sup>82)</sup> und sein Arbeitskreis. Durch ihre Arbeiten über den Mechanismus der Fluoreszenzlöschung wird belegt, daß dabei eine Ladungsübertragung vom fluoreszierenden Stoff zur Löschsubstanz erfolgt, wobei nur in polaren Medien die Radikalkationen einer Reihe von polycyclischen Aromaten als kurzlebige Spezies nachweisbar sind.

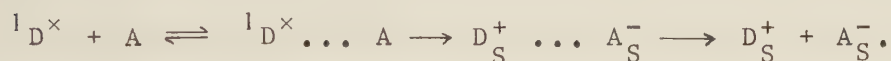
In unpolaren Lösungsmitteln ist die Fluoreszenzlöschung vom Auftreten einer neuen Fluoreszenzemission bei größeren Wellenlängen begleitet, die der Bildung



eines Exciplexes zugeschrieben wird, der aus einem Stoßkomplex hervorgeht:



In polaren Medien ist diese neue Fluoreszenzbande nicht mehr zu beobachten. Die Fluoreszenzlöschung scheint unter diesen Bedingungen über solvatisierte Ionenpaare zu solvatisierten Ionenradikalen zu führen:



Daneben deuten die erhaltenen Spektren darauf hin, daß auch Triplettzustände gebildet werden, die bei den hohen Löscherkonzentrationen nicht von "inter-system crossing" der angeregten Moleküle herrühren können. Es ist jedoch energetisch möglich, daß der Triplettzustand des Donors über eine Rekombinationsreaktion der freien Radikationen erreicht wird, wie aus Chemilumineszenzexperimenten (WELLER, ZACHARIASSE<sup>83</sup>) geschlossen werden kann:



Andere mögliche Erklärungen der Triplettbildung,



nämlich, daß die Donortripletts aus dem Stoßkomplex (GOLDSCHMIDT, POTASHNIK, OTTOLENGHI<sup>84</sup>)  $^1D^\times \dots A$ , oder dem solvatisierten Ionenpaar (KNIBBE, REHM, WELLER<sup>85</sup>)  $D_S^+ \dots A_S^-$  entstehen, können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die mögliche Zwischenstufe in beiden Fällen könnte ein Kontaktionenpaar ( $D^+$ ,  $A^-$ ) sein, das sich vom Exciplex dadurch unterscheidet, daß der Dublettcharakter der Radikationen noch erhalten ist und vom solvatisierten Ionenpaar dadurch, daß sich keine Lösungsmittelmoleküle zwischen den Ionen befinden.

Die angeführten Arbeiten von WELLER und Mitarbeitern beschränken sich auf spektroskopische und kinetische Untersuchungen, lassen aber die möglichen chemischen Reaktionen unberücksichtigt, die über energiereiche, reaktive Zwischenstufen, wie sie bei der Fluoreszenzlöschung eine Rolle spielen, ablaufen können.

Ähnlich wie die Bildung von Radikalkationen bei der Fluoreszenzlöschung nur in polaren Medien zu beob-



achten ist, kann auch bei der Anregung eines EDA - Komplexes aus dem Grundzustand nur in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante die Dissoziation in die Ionenradikale und deren Solvatation erfolgen. In unpolarer oder schwach polarer Umgebung wird dagegen das Komplexmolekül in Form eines Kontaktradikalionenpaares oder solvatisierten Radikalionenpaares vorliegen.

Es erscheint jedoch notwendig, mit Hilfe schnell registrierender Techniken zunächst mehr experimentelle Daten über beispielsweise den Einfluß der Lösungsmittelpolarität und der Lichtintensität zu gewinnen, um ein zusammenhängendes Bild des Photoionisationsmechanismuses von EDA - Komplexen zu erhalten.

Eine Vielzahl von Versuchen hat gezeigt, daß die auf chemischem (WILK et al.<sup>29, 49, 57, 60</sup>), ROCHLITZ<sup>56</sup>) oder elektrochemischem (LUND<sup>40</sup>), PARKER et al.<sup>45 - 48</sup>) Wege dargestellten Kationradikale von polycyclischen Aromaten eine gewisse Stabilität besitzen und als starke Elektrophile einer Reihe von Reaktionen zugänglich sind.



An sich sollte es möglich sein, auch auf photochemischem Wege durch Lichtanregung der CT - Komplexe über die Radikalkationen ähnliche Produkte zu erhalten, wie sie durch Aktivierung des Elektronenübergangs im Grundzustand gebildet werden. Voraussetzungen hierfür wären:

1. eine genügende Reaktivität der Radikalkationen auch in Form der solvatisierten Radikationenpaare,
2. eine ausreichend lange Lebensdauer der durch Dissoziation und Solvation entstehenden Radikalkationen,
3. gleiche Elektronendichteverteilung und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der positiven Ladung wie im Grundzustand und
4. der als nukleophil vorgesehene Partner dürfte durch eine eventuelle Anregung durch Licht seine Nukleophilie nicht verlieren, wohl aber erhöhen.

Über photochemische "in vitro" Reaktionen zwischen Benzo[a]pyren und DNA, berichten TS'0 und LU<sup>26)</sup>. Auch ANTONELLO et al.<sup>22 - 24)</sup>, CAVALIERI et al.<sup>20)</sup>, BLACKBURN et al.<sup>21)</sup> und RICE<sup>25)</sup> gelangen auf photochemischem Wege zu Addukten zwischen Purin- und Pyrimidin-



- Derivaten und BP. Von keinem der genannten Autoren wird die Möglichkeit erörtert, daß bei diesen Reaktionen das BP - Radikalkation als reaktives Intermediärprodukt auftritt. Soweit für diese Addukte Strukturformeln angegeben sind, stimmen sie auch nicht mit denen überein, die wir für unsere Reaktionsprodukte erwarten. Wenn nämlich die Radikalkationen elektrophil mit den Basen über einen nukleophilen Stickstoff reagieren, wird dieser quarterniert, was die Bildung von Salzen zur Folge hat.



## Reaktionen lichtangeregter EDA - Komplexe.

Wir versuchten zunächst durch Lichtanregung von Aromaten - Chloranil - Komplexen eine Dimerisierung der Aromaten zu erreichen, wie sie im Grundzustand z.B. beim Versetzen einer benzolischen Pyren - Chloranil - Komplexlösung mit Trifluoressigsäure ausgesprochen glatt verläuft. Hierbei fungiert der Teil des Aromaten als Nukleophil, der im EDA - Komplexgleichgewicht unverändert vorliegt.

Für derartige Reaktionen können nur solche Aromaten verwendet werden, die während der Belichtung keine zu große Zersetzung erleiden oder andere Photoreaktionen eingehen. So ist es unter den von uns gewählten Bedingungen z.B. nicht möglich, 7,12 - Dimethylbenz[a]anthracen als Donor im Komplex zu verwenden, da es durch Licht in kürzester Zeit zu einer Vielzahl von chromatographisch nachweisbaren Produkten abgebaut wird (KURATSUNE et al.<sup>86</sup>). Auch Anthracen ist nicht geeignet, weil es rasch zum Bisanthracenyl photodimerisiert wird.



Die dünnschicht - chromatographische Analyse der be-  
lichteten Lösungen zeigt bei keinem der von uns un-  
tersuchten Komplexe die Anwesenheit der erwarteten  
Di- oder Oligomeren der Aromaten. Offensichtlich  
reicht deren Nukleophilie nicht aus, um weder bei An-  
regung des Komplexes in Benzol noch in dem stark po-  
laren Acetonitril mit den gebildeten Radikalkationen,  
zum Dimeren oder einem Oligomeren zu reagieren.

Eine Änderung der Nukleophilie durch Anregung des Aro-  
maten kann ausgeschlossen werden, weil dieser im Be-  
reich der eingestrahnten Wellenlängen keine Absorp-  
tionsbande aufweist.

Es ist also notwendig, ein stärkeres Nukleophil als  
den Aromaten selbst einzusetzen, um eine Reaktion mit  
den Radikalkationen zu erzielen.

Bei den Arbeiten von ROCHLITZ<sup>56)</sup>, WILK und GIRKE<sup>57)</sup>  
hat es sich erwiesen, daß man mit nukleophilen He-  
terocyclen die intermediär gebildete Stufe der Radi-  
kalkationen als Salze abfangen kann.



Für uns war von Interesse, ob sich diese Reaktionen sinngemäß auch auf photochemisch erzeugte Radikalkationen von Polyaromaten übertragen lassen. Um nicht zusätzlich zu den Photozersetzungsprodukten der Komplexkomponenten eine verwirrende Vielzahl von möglichen Reaktionsprodukten zu erhalten, wie sie WILK und GIRKE beobachtet hatten, nehmen wir als Nukleophile Pyridin und N - Methylimidazol, in denen jeweils das unsubstituierte Stickstoffatom mit seinem freien Elektronenpaar als nukleophiles Zentrum angesehen werden kann.

Als Reaktionsgefäß verwenden wir normale Einliterrundkolben aus für kurzwelliges UV - Licht undurchlässigem Glas. Als Lichtquelle dient bei diesen Reaktionen hauptsächlich die Sonne.

Um wetterunabhängig zu sein, werden dazu parallellaufend Belichtungsreaktionen auch in einer Quarzapparatur durchgeführt, in der wir einen Quecksilberhochdruckbrenner (Original Hanau) als Lichtquelle benutzen. Zwischen Brenner und Reaktionslösung können verschiedene Filter geschaltet werden, um die kurzwelligen UV - Anteile unwirksam zu machen. Außerdem ist der



Hg - Brenner durch eine Leuchtstoffröhre austauschbar.

Wie dünnschichtchromatographische Vergleiche der mit verschiedenen Lichtquellen und Filtern belichteten Reaktionslösungen zeigen, bestehen hinsichtlich der Anzahl der entstehenden Produkte keine wesentlichen Unterschiede. Nur bei Anregung mit der Leuchtstoffröhre entstehen etwas weniger Produkte, jedoch ist auch die gesamte Umsetzung wegen der schwächeren Leistung der Lampe viel geringer. Am vorteilhaftesten hat sich die Sonnenbelichtung im Rundkolben erwiesen.

Die benzolische Komplexlösung wird im Kolben mit Reinststickstoff gespült, um eventuell Photooxidationsreaktionen durch Luftsauerstoff zu vermeiden. In diese Lösung wird dann während des Belichtens unter starkem Rühren langsam das mit Benzol verdünnte nukleophile Agens zugetropft. Auf diese Weise soll eine Umsetzung der Basen mit dem p - Chloranil möglichst gering gehalten werden und die Abfangreaktion des Radikalkations in den Vordergrund rücken.

Wir verwenden für unsere Untersuchungen die p - Chlor-



anilkomplexe der Aromaten Benzo|a|pyren, Benz|a|anthracen, Pyren und Chrysen. Ihre aus den CT - Energien der Chloranilkomplexe ermittelten Ionisierungspotentiale sind:

Benzo|a|pyren        7,19 eV (117)    Pyren    7,55 eV (115)

Benz|a|anthracen    7,45 eV (117)    Chrysen 7,8 eV (115)

Eine Zusammenstellung der auf verschiedene Weisen ermittelten Ionisierungspotentiale der genannten Kohlenwasserstoffe geben PULLMAN und PULLMAN<sup>91)</sup>.

Schon kurze Zeit nach Beginn des Zutropfens des Nukleophils zur belichteten Lösung wird diese trübe und es scheiden sich außer braunen Nebenreaktionsprodukten die erwarteten Photoaddukte als Salze ab.

Das Anion für diese Salzbildung braucht bei unseren Reaktionen nicht extra zugesetzt zu werden, da erstens durch Photolyse des als Akzeptor verwendeten p - Chloranils Chlorid entsteht (BREDOUX<sup>87)</sup>, MOORE und WATERS<sup>88)</sup>) und zweitens auch bei der unvermeidlichen Reaktion des p - Chloranils mit den Basen Chloridionen gebildet werden. Die Reaktion zwischen Pyridin und p - Chloranil ist in der Literatur beschrieben (IMBERT<sup>89)</sup>, ISMAIL und







isolieren. Mit N - Methylimidazol sind die erhaltenen Substanzen weiß mit blauer Fluoreszenz. Die Isolierung der einzelnen Konjugate ist im experimentellen Teil beschrieben.

Aus den spektroskopischen und analytischen Daten, die später im Zusammenhang wiedergegeben werden, ist zu erkennen, daß tatsächlich, wie erwartet, die Bindung zwischen den einzelnen Aromaten und den verwendeten Nukleophilen über das freie Heteroatom erfolgt.

Man kann diese Ergebnisse in der Weise deuten, daß die durch Lichtanregung eines EDA - Komplexes erzeugten Radikalkationen, selbst wenn sie nur in Form der Ionenpaare vorliegen, genügend elektrophil sind und in ausreichendem Maße gebildet werden, um mit einem Agens, dessen Nukleophilie stärker ist als die des eingesetzten Aromaten, zu kovalenten Konjugaten zu reagieren.

Ein plausibler Mechanismus, mit dem sich die photoinduzierte Salzbildung über Radikalkationen erklären läßt, sei hier am Beispiel des BA aufgezeigt (Abb. 11):



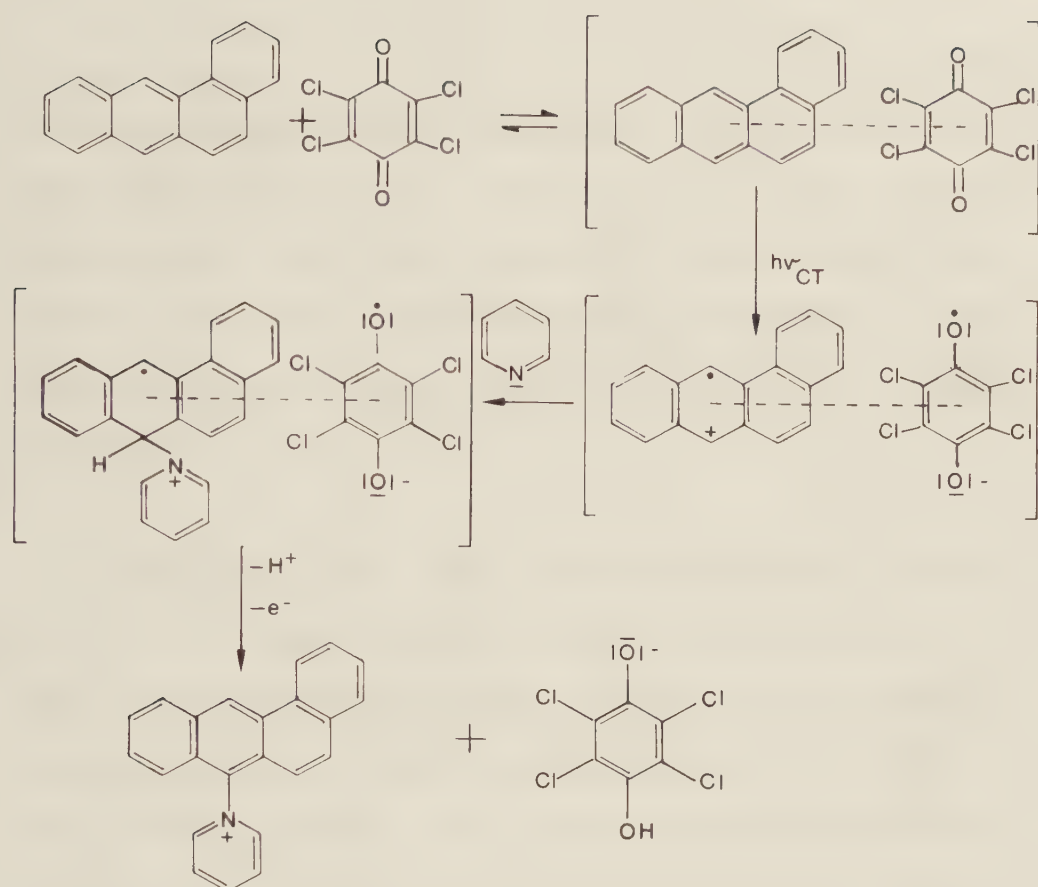


Abb. 11 Reaktionsmechanismus der lichtinduzierten Salzbildung

Bei dem durch Belichtung verursachten Charge - Transfer entsteht in einem Eielektronenübertragungsschritt ein Radikationenpaar. In stark polarem Medium kann dieses in die solvatisierten Ionen dissoziieren. Jedoch wird in solchen Lösungsmitteln das Bildungsgleichge-



wicht bei manchen Komplexsystemen auf die Seite der Komponenten verschoben. In dem von uns gewählten Lösungsmittel, dem schwach polaren Benzol, dürfte der Komplex nach dem Ladungsübergang vorwiegend als undissoziiertes, solvatisiertes Ionenpaar ( $D_S^+ \dots A_S^-$ ) vorliegen.

Das Nukleophil greift das Donorradikalkation an der Stelle im Molekül an, für die sich die geringste Lokalisierungsenergie für die positive Ladung ergibt. Diese scheint, wie aus den Versuchen zu schließen ist, im Radikalkation des solvatisierten Ionenpaares mit der für den Grundzustand des Kationradikals ermittelten identisch zu sein. Die von DEWAR<sup>68)</sup> berechneten Lokalisierungsenergien der positiven Ladung seien für die verwendeten Aromaten in  $\beta$  - Einheiten wiedergegeben (Abb. 12).

Durch Abtrennung eines Protons aus dem radikalkationischen Konjugat zwischen Aromat und Nukleophil und einen weiteren monovalenten Oxidationsschritt wird das mesomeriestabilisierte System des Aromaten wieder hergestellt.



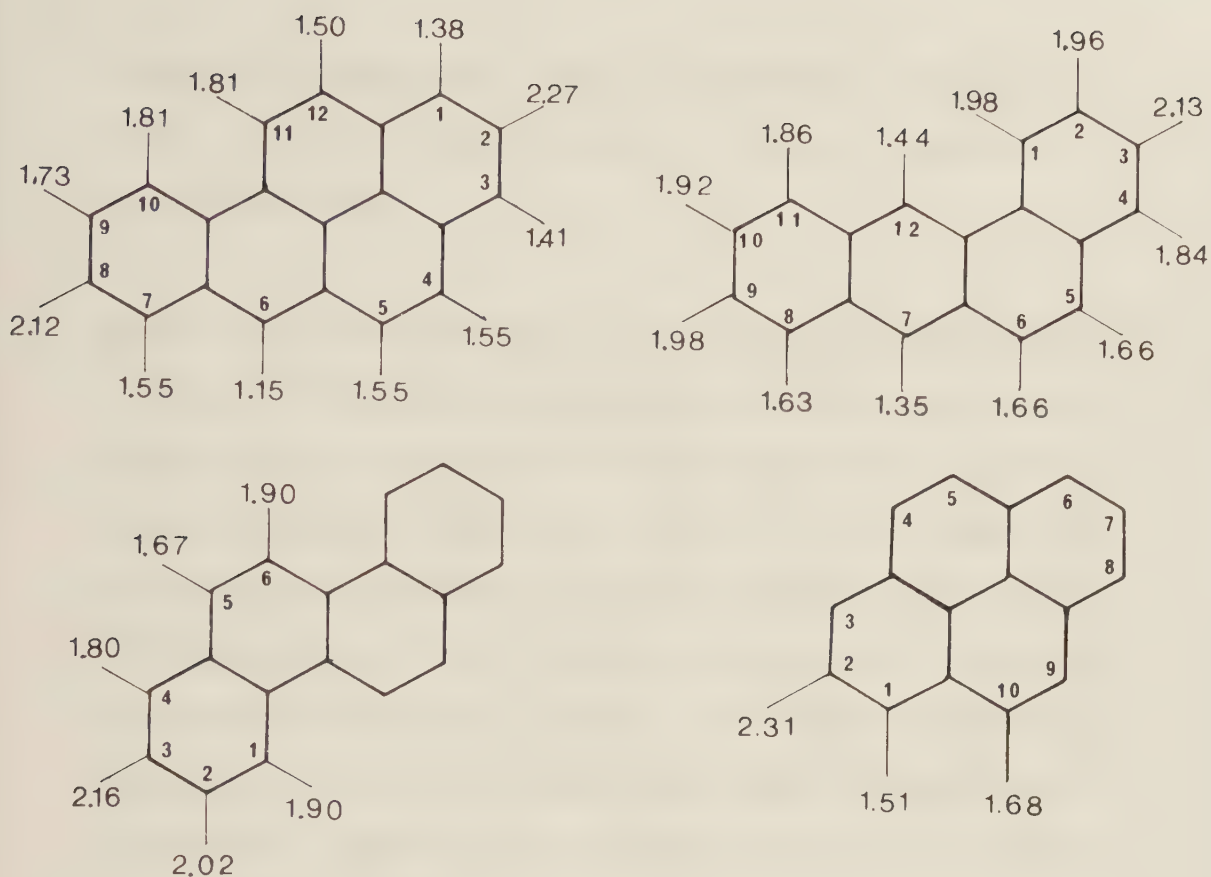


Abb. 12 Lokalisierungsenergie der positiven Ladung  
in  $\beta$  - Einheiten.

In dem vorgeschlagenen Mechanismus wird als aktive Spezies ein durch Lichtanregung erzeugtes Radikal-kation des Donors postuliert. Es ist dabei nicht geklärt, ob dieses aus dem durch den Charge - Transfer - Übergangs  $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$  erreichten angeregten Singulett-



zustand des Komplexes durch Dissoziation gebildet wird, oder aus einem energetisch tiefer liegenden Triplettzustand.

Durch Belichten des 1,2,4,5 - Tetracyanobenzol (TCNB) - Toluol - Komplexes in Acetonitril mit einem Laserblitz wird der niedrigste Singulettzustand des Komplexes angeregt (MASUHARA et al.<sup>113</sup>). Die dabei erhaltenen Absorptionsspektren der kurzlebigen Spezies sind denen des TCNB - Anions sehr ähnlich. Die kinetische Analyse zeigt, daß die instabilen Teilchen innerhalb kürzester Zeit gebildet werden. Demzufolge können die beobachteten Spektren sowohl den dissoziierten TCNB - Anionen als auch dem solvatisierten Ionenpaar ( $A_S^- \dots D_S^+$ ) zugeschrieben werden, obwohl es nicht möglich ist, das Kurzzeitspektrum des Toluol - Kations zu identifizieren. Durch Messung der durch die Laser - Photolyse induzierten Photoleitfähigkeit wird die ionische Dissoziation des Komplexes in seinem niedrigsten angeregten Singulettzustand bestätigt. Die Anstiegs- und Abklingkurven der Photoleitfähigkeit sind praktisch die gleichen, wie die der Absorption der Kurzzeitspektren.



ILTEN und CALVIN<sup>92)</sup> untersuchten die Kinetik der photoinduzierten Elektronenspinresonanz und die Photoleitfähigkeit des Tetracyanoäthylen - Tetrahydrofuran - Komplexes in überschüssigem THF bei Anregung mit der Charge - Transfer - Energie. Das ESR - Spektrum ist charakteristisch für das Tetracyanoäthylenradikalanion. Die quantitativen Daten stimmen mit der einleitenden Bildung des angeregten Singulettzustandes des Komplexes überein:  $(DA) \xrightarrow{h\nu_{CT}} {}^1(D^+A^-)$ . Ein Teil dieser Moleküle geht aus diesem Zustand in einen angeregten Triplettzustand über:  ${}^1(D^+A^-) \rightarrow {}^3(D^+A^-)$ . Aus beiden Zuständen erfolgt Relaxation in den Grundzustand. Die Ionen  $D^+$  und  $A^-$  entstehen jedoch nur aus dem Triplettzustand:  ${}^3(D^+A^-) \rightarrow D^+ + A^-$ . Das Nichterscheinen des ESR - Signals für das Radikalkation wird auf eine Signalverbreitung zurückgeführt, hervorgerufen durch chemischen Austausch.

In erstarrten Äther - Isopentan - Gläsern können POTASHNIK et al.<sup>93)</sup> bei  $-156^\circ\text{C}$  durch selektive Blitzlichtanregung des Pyromellitdianhydrid - Mesitylen - Komplexes erstmals eine spontane Dissoziation des Triplettzustandes in Radikationen beobachten:  ${}^3(A^-D^+) \rightarrow A^- + D^+$ .



Die Möglichkeit ist nicht auszuschließen, daß auch bei den von uns untersuchten Komplexsystemen ein ähnlicher Dissoziationsmechanismus wirksam werden kann.

Inwieweit ein solcher Mechanismus für die unterschiedlichen Ausbeuten bei den einzelnen Reaktionen verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden. Auch Verschiedenheiten in den Solvathüllen der Radikationenpaare können dabei eine Rolle spielen, ebenso wie die Lebensdauer der Radikalkationen.

Trotz der Unterschiede in den Ausbeuten, die von einigen Prozent beim Pyren bis nahezu 90% beim BP reichen, kann man die Resultate als Beleg für die Richtigkeit unserer Theorie werten.

Die aus angeregten CT - Komplexen gebildeten Radikalkationen einer Reihe von aromatischen Polycyclen können als stark elektrophile Teilchen zu kovalenten salzartigen Konjugaten umgesetzt werden. Durch entsprechende Auswahl der Nukleophile und Variation der Bedingungen sollte es auf diesem Wege möglich sein, eine Vielzahl von Modellsubstanzen herzustellen, die



zur Klärung der Primärschritte bei der chemischen Carcinogenese beitragen können.

Im Vergleich mit den früher erwähnten Photoreaktionen (20 - 26) zwischen BP und Purin- und Pyrimidinbasen ist die bei unseren Reaktionen für die Bildung der reaktionsfähigen Spezies benötigte Energie viel geringer, da es sich bei dem einleitenden Schritt um eine monovalente Oxidation des Aromaten handelt. Den über die Radikalkationen entstehenden Produkten ist deshalb in Verbindung mit möglichen Arylierungsreaktionen während der Krebsentstehung mehr Bedeutung beizumessen, als den durch energiereiche UV - Strahlung gebildeten Addukten.

Wir sind bei unseren Überlegungen von der Annahme ausgegangen, daß die durch Anregung des Charge - Transfer - Überganges in einem Eielektronenschritt gebildeten Radikalkationen als stark elektrophile Spezies mit ausreichend langer Lebensdauer gebildet werden und mit starken Nukleophilen reagieren können.

Die Versuche haben diese Annahme bestätigt, auch wenn



man dabei berücksichtigen muß, daß die Radikationen eventuell nicht als freie, solvatisierte Teilchen vorliegen, da die Dielektrizitätskonstante des Benzols für eine Dissoziation und Solvatation der Ionen nicht groß genug ist.

Qualitative Versuche deuten sogar an, daß zumindest in einigen Fällen die Radikalkationen aus dem solvatisierten Ionenradikalverband heraus stärker elektrophil wirken können als die freien, solvatisierten Kationradikale.

Wenn man nämlich in einer Benzol - Methanol - Mischung die EDA - Komplexe in Gegenwart von Pyridin belichtet, so werden die salzartigen Konjugate nicht gebildet. Es ist denkbar, daß in diesem polaren Medium bereits eine Dissoziation erfolgt und die Radikalkationen eine Solvathülle aufbauen, dadurch aber ihre Elektrophilie so stark abgeschirmt wird, daß ein nukleophiler Angriff durch das Pyridin nicht mehr stattfinden kann.

Im unpolaren Lösungsmittel dürfte die Solvathülle des



Radikationenpaares, das als Ganzes ja nach außen neutral ist, nicht so stark sein, wodurch eine Reaktion zwischen elektrophilem und nukleophilem Partner möglich ist.

Wir haben für unsere Photoreaktionen zwei Heterocyclen ausgesucht, die nur ein nukleophiles Zentrum am freien Heteroatom aufweisen, um den Reaktionsablauf möglichst eindeutig zu gestalten. Die Verknüpfung erfolgt auch jeweils zwischen dieser Stelle und der Position im polycyclischen Aromaten, für die die berechnete Lokalisierungsenergie für die positive Ladung am geringsten ist.

Das wird durch spektroskopische und analytische Daten bestätigt, die im Zusammenhang wiedergegeben seien.



### Interpretation der IR - Spektren.

Die IR - Spektren aller dargestellten Salze zeigen eine starke Bande bei  $\nu = 1\,620 - 1\,630\text{ cm}^{-1}$ , die nach KIRICHENKO et al.<sup>94)</sup> von der C - N<sup>+</sup> - Schwingung herrührt.

Das IR - Spektrum des N - (1 - Pyrenyl) - pyridiniumchlorids (PP) (Abb. 13) ist dem des Bipyrenyls - (1,1') (Abb. 3) sehr ähnlich. Auch hier ist das verstärkte Auftreten der 1,2,3,4 - Tetrasubstitutionsbande bei  $\nu = 830 - 850\text{ cm}^{-1}$  (allgemeine Lage  $860 - 800\text{ cm}^{-1}$ , NAKANASHI<sup>112)</sup>), zu beobachten, was bedeutet, daß das Pyren in 1 - Stellung substituiert sein muß.

Das IR - Spektrum des N - (6 - Benzo[a]pyrenyl) - pyridinium - chlorids (BPP) (Abb. 14) ist in allen Banden identisch mit dem von ROCHLITZ<sup>56)</sup> gemessenen. Die im BP (Abb. 15) starke Bande des isolierten 6 - Protons bei  $\nu = 873\text{ cm}^{-1}$  ist im Salz verschwunden, d.h. an dieser Stelle ist eine Substitution erfolgt.



Im IR - Spektrum des N - (7 - Benz[a]anthracenyl) - pyridiniumchlorids (BAP) (Abb. 16) fällt zunächst auf, daß die starke Bande bei  $\nu = 885 \text{ cm}^{-1}$  fehlt, die im Benz[a]anthracen (Abb. 17) der 1,2,4,5 - Tetrasubstitution zugeordnet wird. Es muß also an diesem Ring eine Substitution erfolgt sein. Eigenartigerweise fehlt auch die bei Substitution nur eines Protons zu erwartende Bande des isolierten Protons bei  $\nu = 860 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , woraus man schließen könnte, daß beide Protonen (Position 7 und 12) substituiert sind. Um diese Frage zu entscheiden bedarf es noch zusätzlicher Daten.

Für das Spektrum des N<sup>3</sup> - (7 - Benz[a]anthracenyl) - N<sup>1</sup> - methylimidazoliumchlorids (BAMI) (Abb. 18) gilt im Grunde das gleiche wie für das Pyridiniumkonjugat gesagte, mit dem Unterschied, daß hier bei  $\nu = 880 \text{ cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande auftritt, die wir dem isolierten Proton zuordnen.

Auch hier ist durch das Spektrum alleine nicht zu entscheiden, ob eine Substitution in 7 - oder in 12 - Stellung erfolgt ist.



Beim  $N^3$  - (6 - Chrysenyl) -  $N^1$  - methylimidazoliumchlorid (CMI) (Abb. 19) ist eine Entscheidung über den Ort einer Substitution alleine mit dem IR - Spektrum ebenfalls nicht möglich, da bei einer Monosubstitution in 5- oder 6- Stellung jeweils ein isoliertes Proton verbleiben würde, dessen out-of-plane - Schwingung durch die Nachbarschaft des N - Methylimidazols stark gestört sein dürfte. Die Zuordnung einer der schwachen Banden zwischen  $855$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  zu dieser out-of-plane - Schwingung ist daher mit einem großen Unsicherheitsfaktor belastet. Aus dem Intensitätsverhältnis der Banden für die 1,2 - Di - und 1,2,3,4 - Tetrasubstitution, verglichen mit dem im Chrysen (Abb. 20), kann man schließen, daß die Substitution an einem der beiden mittleren Ringe erfolgt ist.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist eine eindeutige Aussage über die Substitutionsstelle in den neu gebildeten Salzen alleine an Hand der IR - Spektren nicht immer möglich. Mehr Aufschluß darüber geben die Kernresonanzspektren.



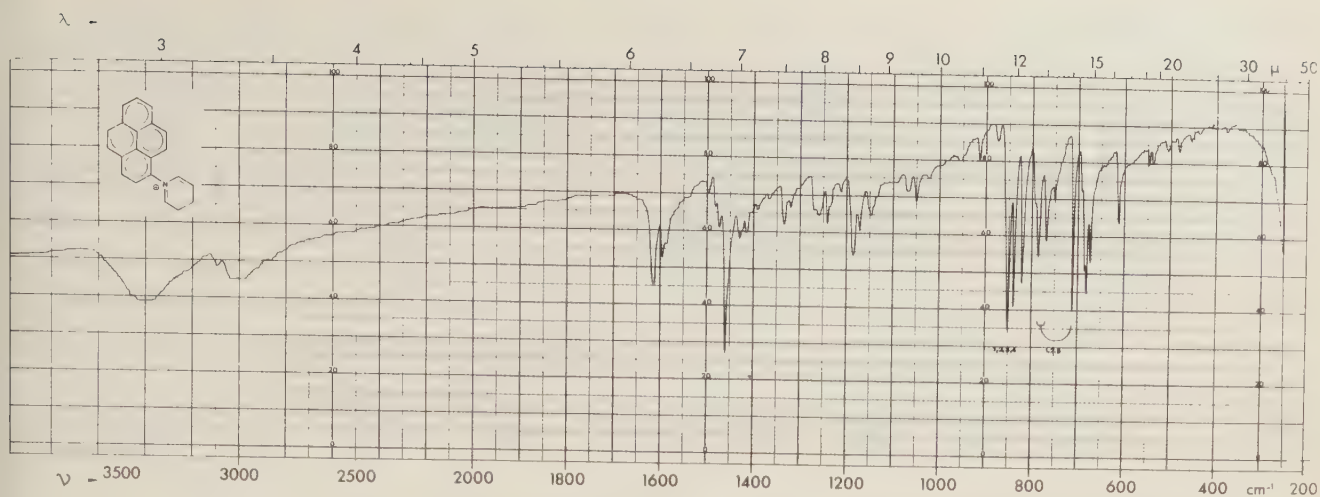


Abb. 13 IR - Spektrum des N - (1 - Pyrenyl) -  
pyridiniumchlorids.

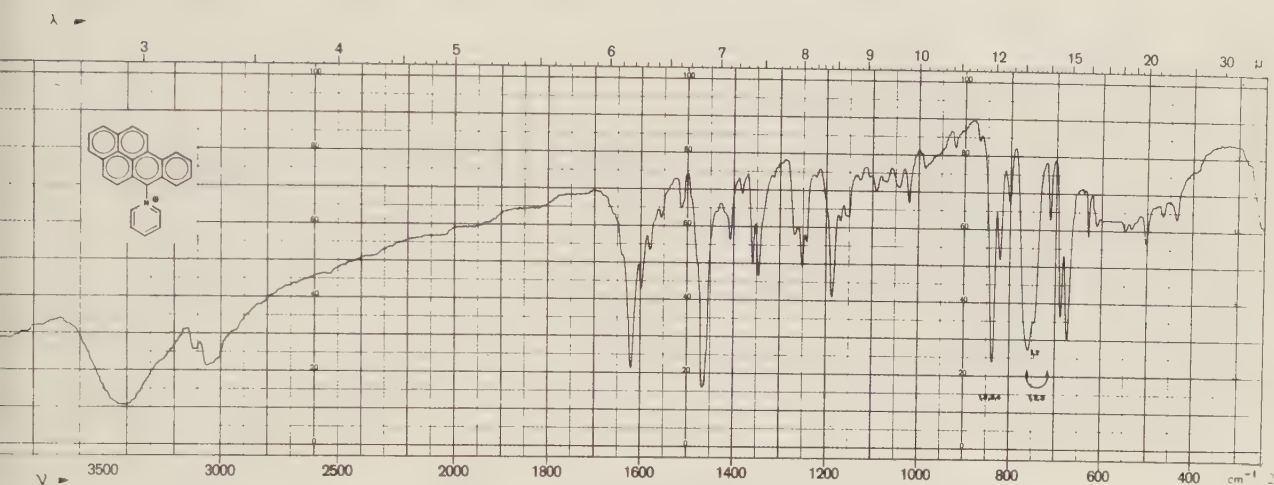


Abb. 14 IR - Spektrum des N - (6 - Benzo|a|pyrenyl) -  
pyridiniumchlorids.

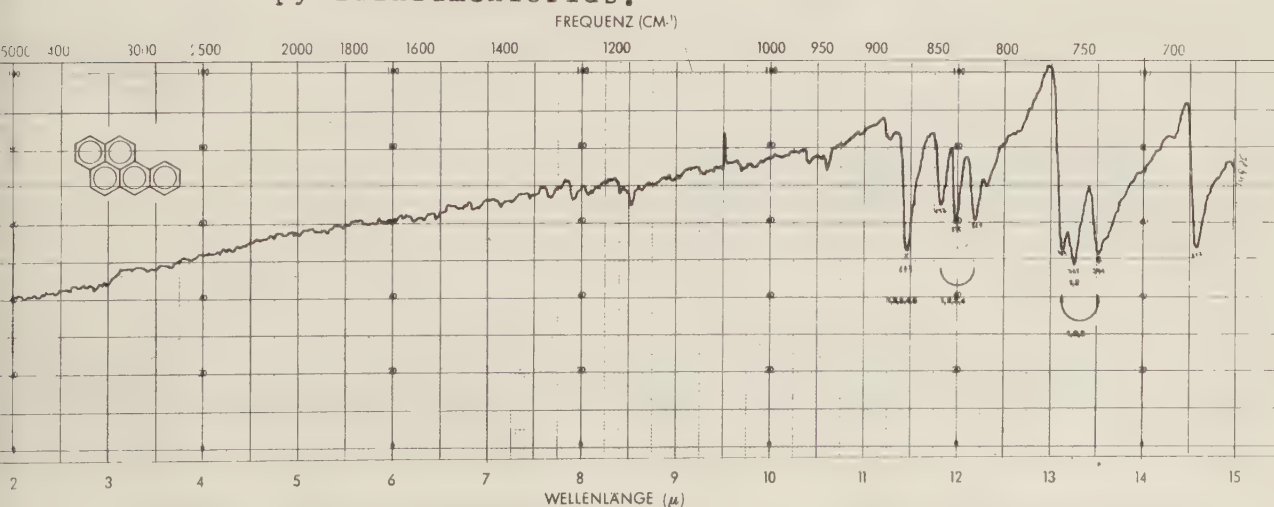


Abb. 15 IR - Spektrum des Benzo|a|pyrens.



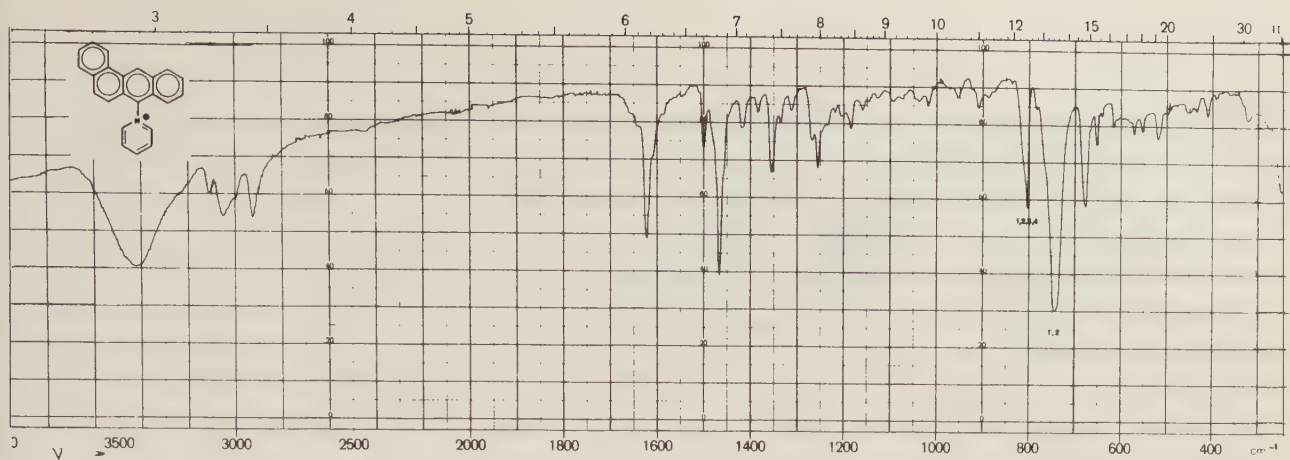


Abb. 16 IR - Spektrum des N - (7 - Benz|a|anthracenyl)  
- pyridiniumchlorids.

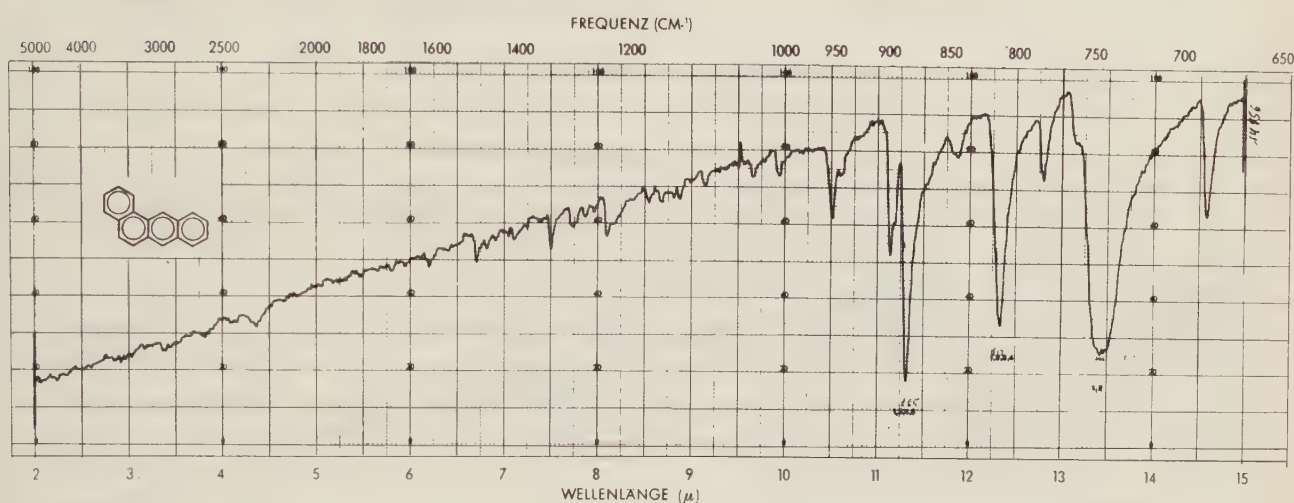


Abb. 17 IR - Spektrum des Benza|a|anthracens.

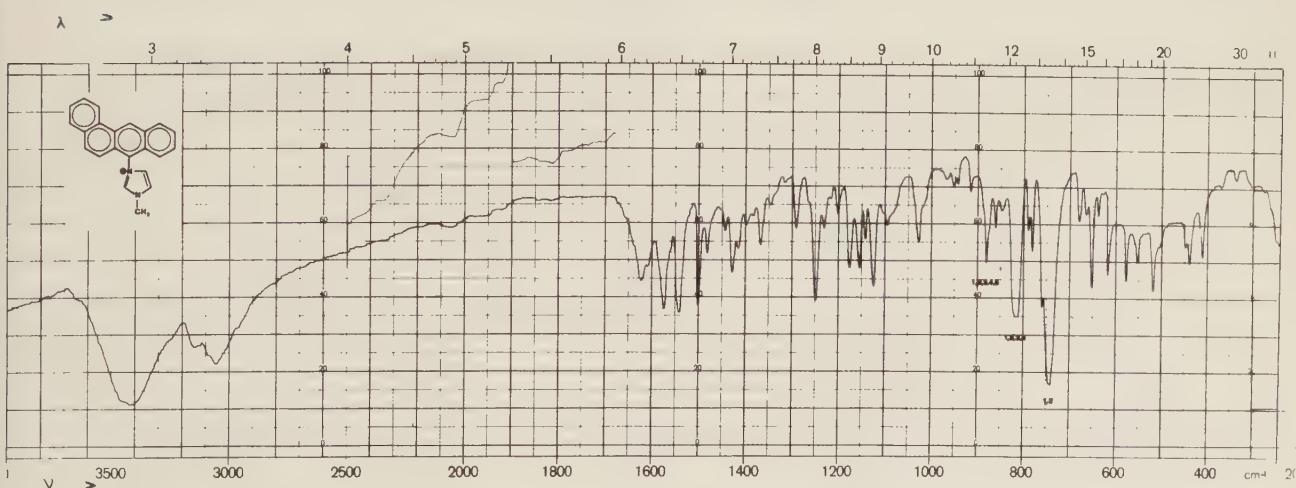


Abb. 18 IR - Spektrum des N<sup>3</sup> - (7 - Benz|a|anthracenyl)  
- N<sup>1</sup> - methylimidazoliumchlorids.



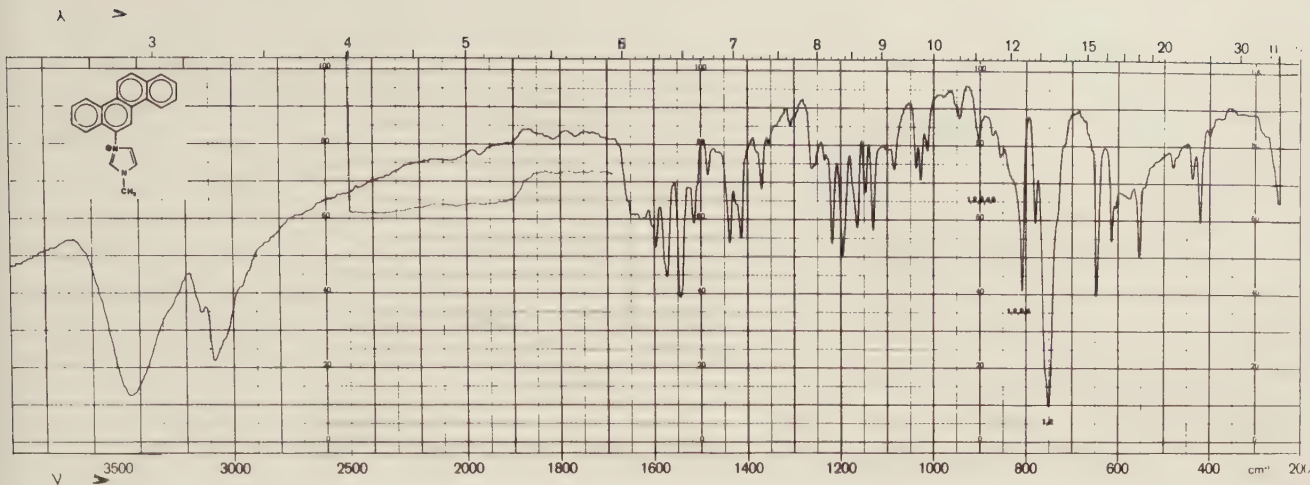


Abb. 19 IR - Spektrum des N<sup>3</sup> - (6 - Chrysenyl) -  
N<sup>1</sup> - methylimidazoliumchlorids.

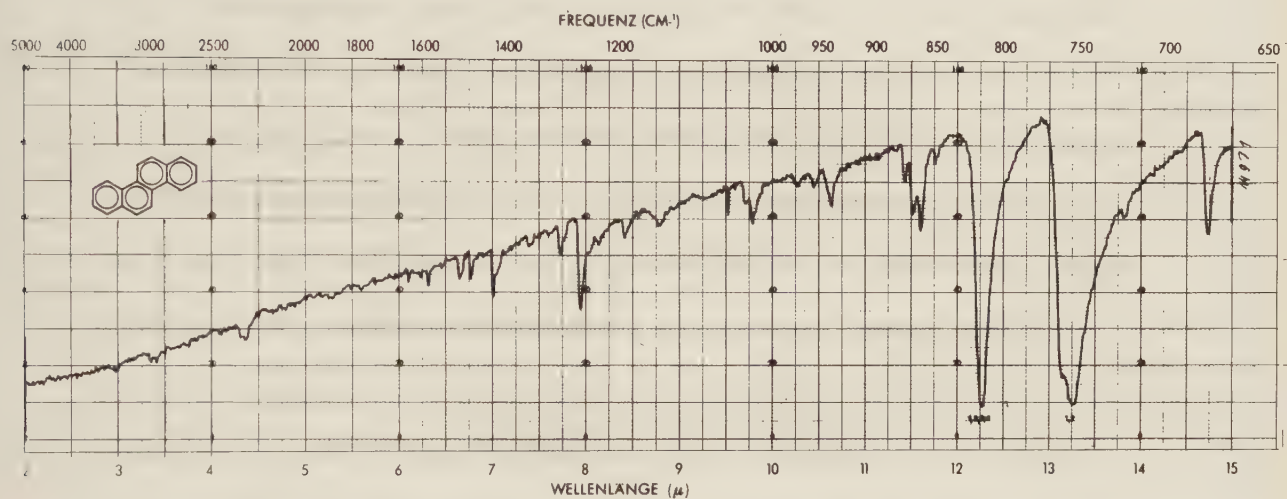


Abb. 20 IR - Spektrum des Chrysens.



## $^1\text{H}$ - NMR - Spektren

Der Vollständigkeit halber seien die Spektren aller Salze und der aromatischen Kohlenwasserstoffe wiedergegeben, soweit diese in der Literatur zu finden sind.

Die Substanzen sind mit einem 100 MHz - Gerät (HA 100 Varian Associates) vermessen. Als Lösungsmittel für die Salze dient Deuteromethanol, als innerer Standard wird Hexamethyldisiloxan (HMDSO) verwendet. Lösungsmittel der reinen KW sind jeweils beim Spektrum angegeben, als innerer Standard dient bei ihnen TMS.

Das  $^1\text{H}$  - NMR - Spektrum des Benzo[a]pyren - pyridiniumsalzes (Abb. 21) kann in Analogie zu dem von JOHNSON und CALVIN<sup>95)</sup> veröffentlichten Spektrum des Benzo[a]pyren - pentadeuteropyridiniumsalzes gedeutet werden. Auffallend ist bei unserem 100 MHz - Spektrum eine etwa um 0,35 ppm geringere Verschiebung nach kleineren Feldstärken als bei dem vorgenannten Spektrum, was zumindest teilweise auf einem Konzentrationseffekt beruhen kann, der sich beim BP nach Untersuchungen von



HAIGH und MALLION<sup>96)</sup> ungewöhnlich stark bemerkbar macht.

Das führt dazu, daß z.B. die Signale der Protonen H10 und H11 ungefähr wieder an der gleichen Stelle liegen ( $\tau = 1,15$ ) wie im unsubstituierten BP (Abb.22), während eine Substitution in 6 - Stellung nach JOHNSON und CALVIN<sup>95)</sup> eine Verschiebung dieser Protonen nach  $\tau = 0,75$  ergibt.

Im Bereich von  $\tau = 0,9 - 1,7$  treten in unserem Spektrum zusätzlich noch die Signale der Pyridinium - Protonen auf, die durch die überwiegend am Stickstoff lokalisierte, positive Ladung nach kleineren Feldstärken als im Pyridin verschoben sind (KATKA, URBANSKI<sup>97)</sup>). Die Protonen H5 und H7 sind deutlich von den Signalen der Protonen H1,2,3,4,8,9 und 12 ( $\tau = 2,1 - 2,5$ ) abgesetzt und treten bei  $\tau = 3,2$  bzw. 2,9 auf, was durch den abschirmenden Ringstrom des in 6 - Stellung verknüpften Pyridins verursacht wird, dessen Ebene gegenüber der des BP verdreht ist. Das aufgrund der generellen Verschiebung bei  $\tau = 1,7 - 1,9$  zu erwartende Signal des H6 - Protons ist verschwunden.



Für das  $^1\text{H}$  - NMR - Spektrum des BAP (Abb. 23) kann man analoge Überlegungen bezüglich der Lage der Protonensignale anstellen. Auch hier sind zwei Signale deutlich bei  $\tau = 2,91$  und  $3,22$  von den übrigen Signalen abgesetzt. Man kann die zwei Signale den  $\text{H}_8$  - bzw.  $\text{H}_6$  - Protonen zuordnen, die auch hier durch den Ringstrom des in 7 - Stellung verknüpften Pyridins stark abgeschirmt sind. Eine ausgeprägte Verschiebung nach kleinen Feldstärken ist für  $\text{H}_{12}$  zu beobachten, das einen  $\tau$  - Wert von  $0,51$  aufweist, gegenüber  $\tau = 0,97$  für das unsubstituierte BA (Abb. 24) (BATTERHAM, TSAI und ZIFFER<sup>98</sup>), MEMORY, PARKER und HALSAY<sup>99</sup>). Die Signale bei  $\tau = 0,88 - 1,4$  können den  $\text{H}_\alpha$  und  $\text{H}_\gamma$  - Protonen des Pyridiniums, die bei  $\tau = 1,4 - 1,9$  dem  $\text{H}_{11}$  - Proton und den  $\text{H}_\beta$  - Protonen des Pyridiniums zugeordnet werden. Das starke Singulett des  $\text{H}_7$  im BA bei  $\tau = 8,23$  ist im BAP verschwunden.

Die Signale der Protonen  $\text{H}_2, 3, 4, 5, 9$  und  $10$  erscheinen bei  $\tau = 2,18 - 2,64$ .

Im Vergleich mit den vorgenannten Spektren zeigt sich



im PP - Spektrum (Abb. 25) gegenüber dem Pyren - Spektrum (100) (Abb. 26) keine ausgeprägte Veränderung, abgesehen von einem Dublett bei  $\tau = 2,8$ , das in Analogie zu den beiden vorgenannten Spektren (Abb. 21 und 23) dem H10 zugeordnet werden darf, wenn die Verknüpfung zwischen Pyridin und Pyren in 1 - Stellung erfolgt ist. Die Protonen des Pyridinrings sind hier deutlich bei  $\tau = 0,94$  ( $H\alpha$ ),  $\tau = 1,18$  ( $H\gamma$ ) und  $\tau = 1,69$  ( $H\beta$ ) zu erkennen.

Die Interpretation des NMR - Spektrums des BAM1 (Abb. 27) ergibt kein so klares Bild wie die bisherigen Spektren, jedoch ist zu erkennen, daß auch hier die Protonen H6 und H8 stark abgeschirmt sind und die Signale bei höheren Feldstärken auftreten, obwohl das H8 - Signal nicht mehr eindeutig von dem Massiv bei  $\tau = 2,4$  abgesetzt ist. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß die Signale, die den Ringprotonen des Imidazoliums zuzuschreiben sind (MANNSCHRECK, SEITZ, STAAB<sup>101</sup>), offensichtlich im gleichen Gebiet liegen wie ein Teil der BA - Protonensignale. Klar zu erkennen ist das Fehlen des H7 - Signals, das bei  $\tau = 1,77$  erscheinen sollte, und somit für eine Bindungsbildung an dieser Stelle



spricht. Der  $\tau$  - Wert für die N - Methyl - Protonen ist  $\tau = 5,88$ .

Die Zuordnung der Signale des Chrysenyl - methylimidazoliumsalzes (Abb. 28) gelingt nicht mehr vorbehaltlos, weil sich gegenüber dem Chrysenspektrum (99 - 100) (Abb. 29) keine eindeutig definierbaren Unterschiede ergeben. Der Integration des Spektrums kann man entnehmen, daß im Bereich  $\tau = 1,9 - 2,7$  insgesamt 9 Protonen Signale geben. Diese können zwei Protonen des N - Methylimidazols (H4, H5) sowie den Chrysen - Protonen H1, H2, H3, H7, H8, H9 und H12 entsprechen. Das Signal bei  $\tau = 1,25$  kann vom H10 und das Dublett bei  $\tau = 1,55$  vom H5 herrühren. Die Signale der Protonen H4 und H11 dürften gemeinsam mit dem H2 - Proton des N - Methylimidazols das Massiv bei  $\tau = 1,38$  bilden. Die CH<sub>3</sub> - Protonen erscheinen bei  $\tau = 5,92$ . Die Aussagekraft dieses NMR - Spektrums ist nicht mehr ausreichend, um eine eindeutige Zuordnung der Signale durchführen zu können.

Es ist also beim CMI weder über das IR - Spektrum noch über das NMR - Spektrum zu klären, in welcher Position die Substitution erfolgt ist.



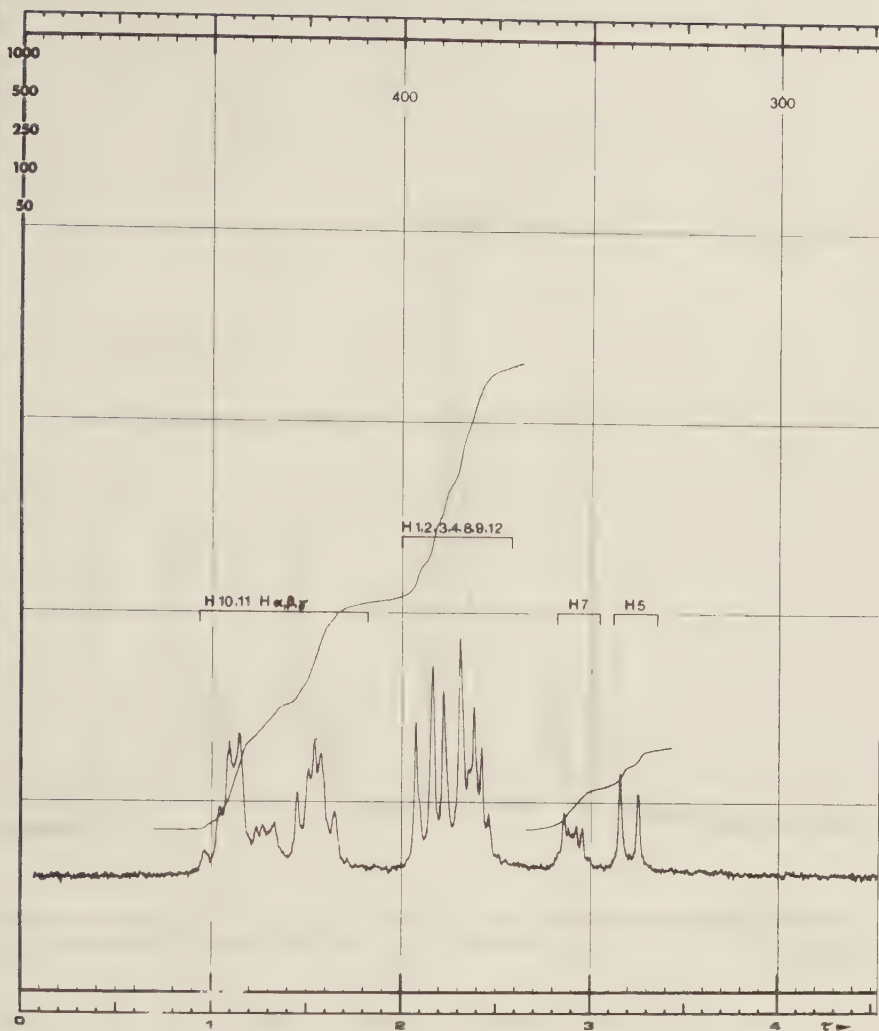


Abb. 21 100 MHz - NMR - Spektrum des BPP

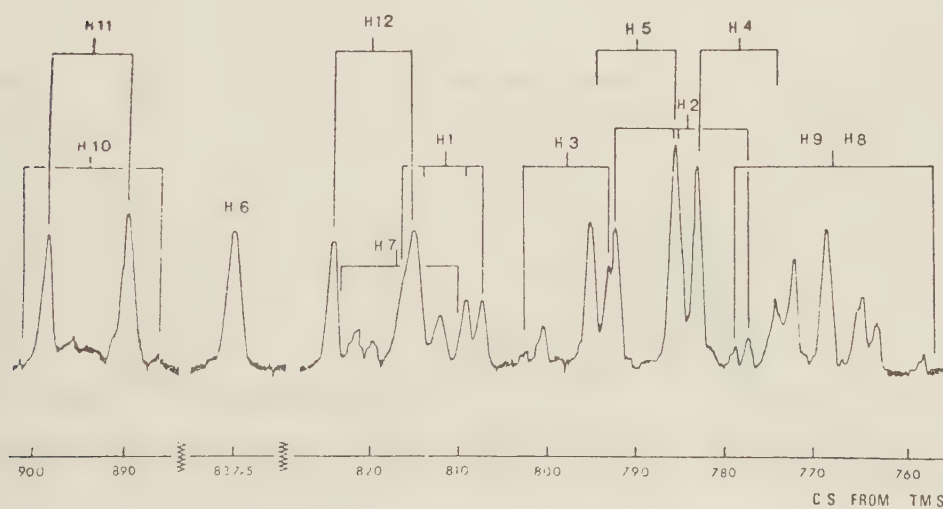


Abb. 22 100 MHz - NMR - Spektrum des BP (Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ).



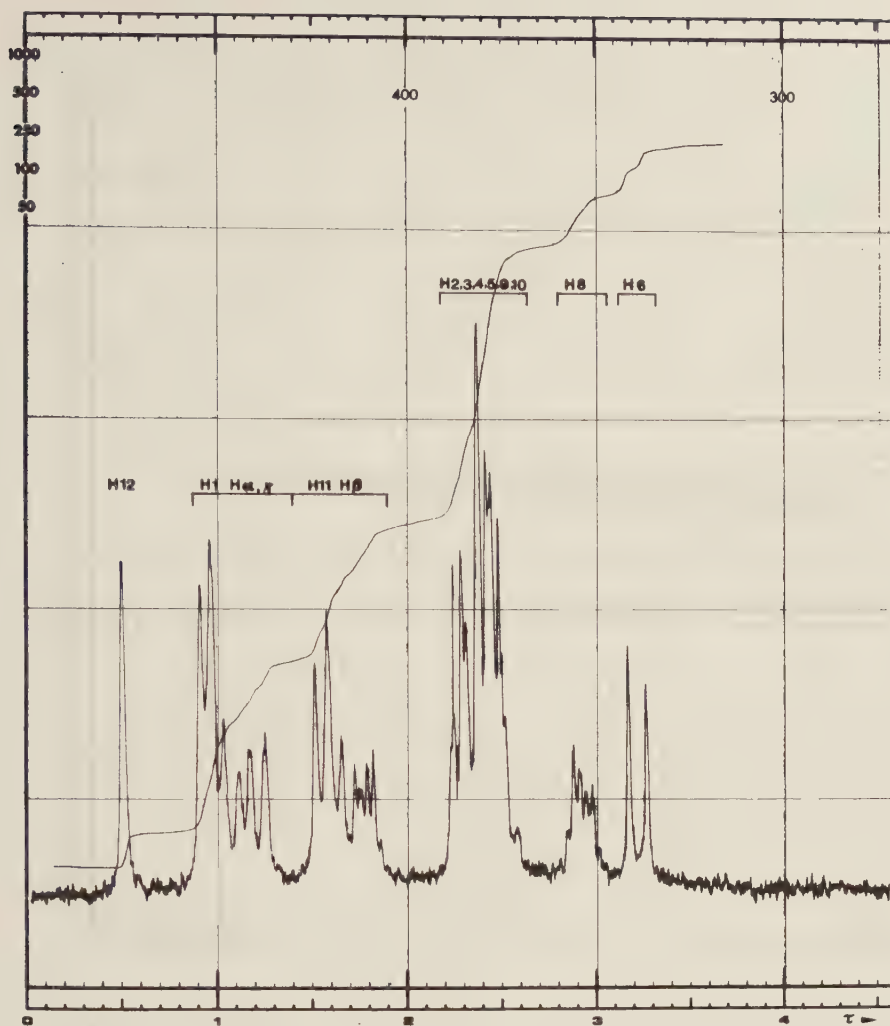


Abb. 23 100 MHz - NMR - Spektrum des BAP

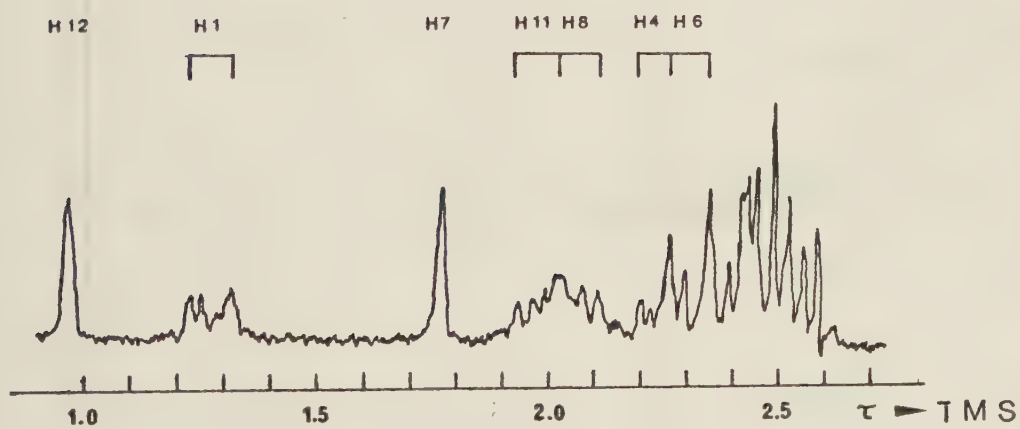


Abb. 24 100 MHz - NMR - Spektrum des BA  
(Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ )



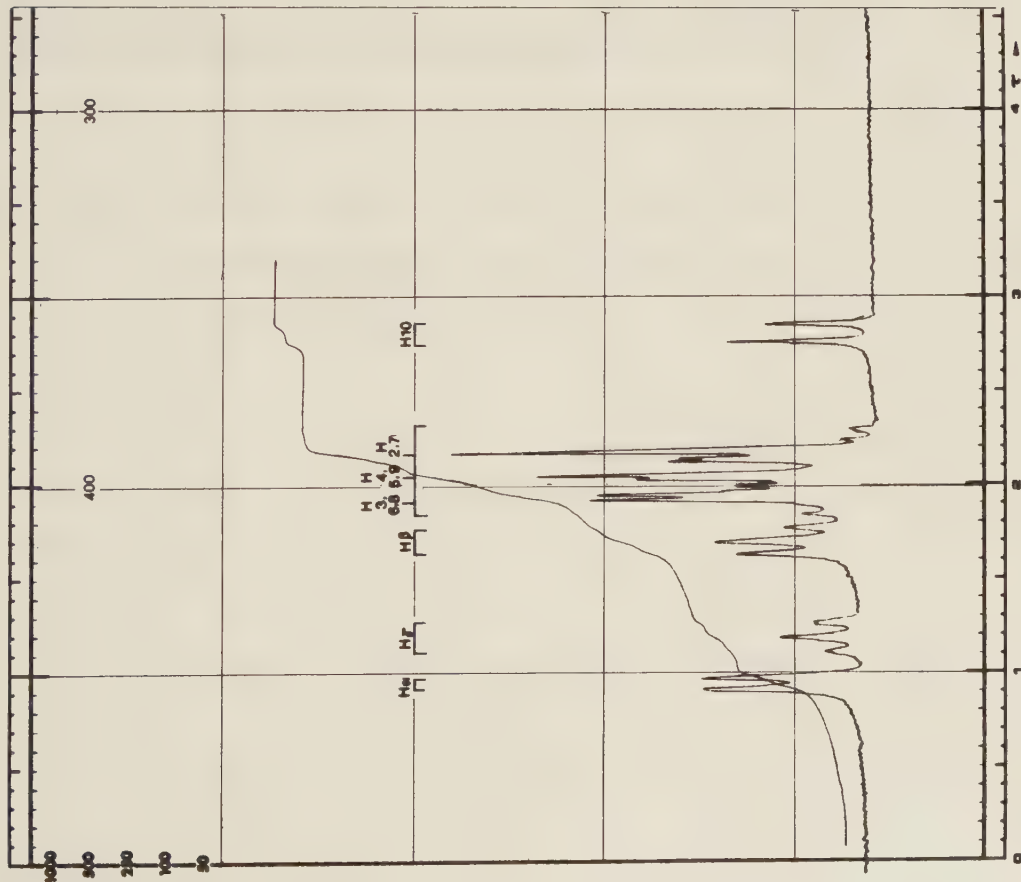


Abb. 25 100 MHz - NMR - Spektrum des PP

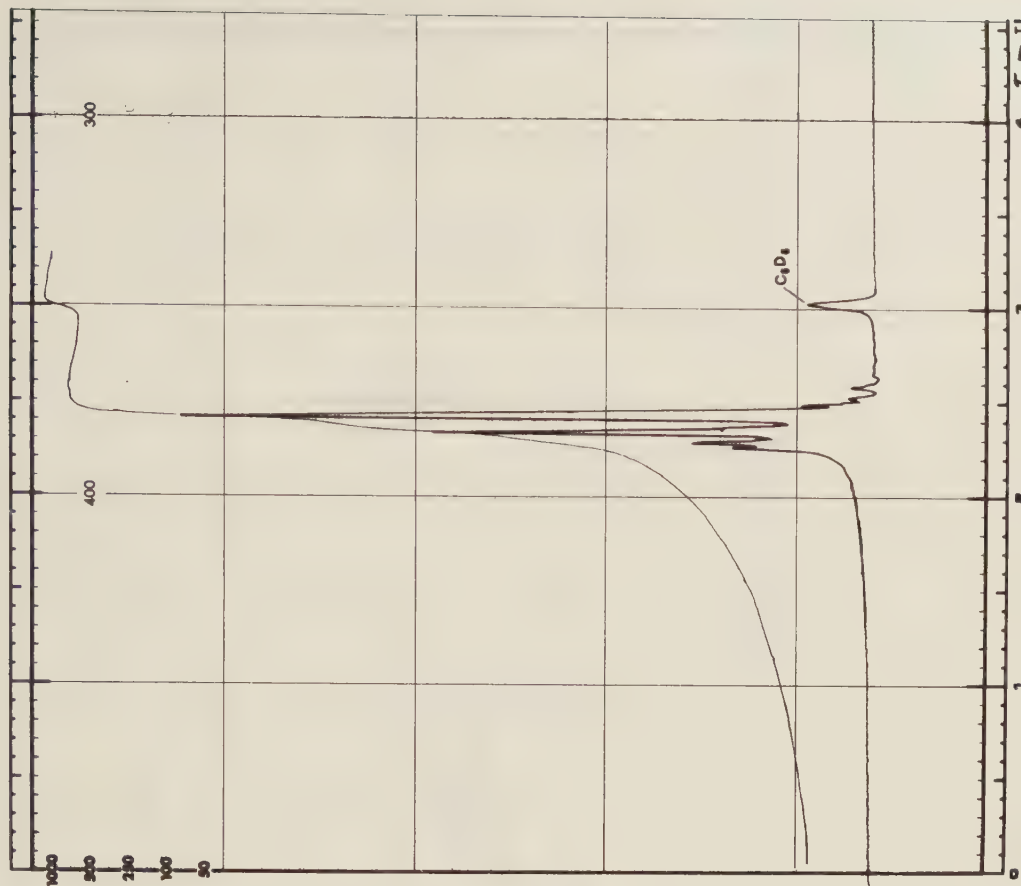


Abb. 26 100 MHz - NMR - Spektrum des Pyrens  
(Lösungsmittel  $C_6D_6$ , innerer Standard  
HMDSO).



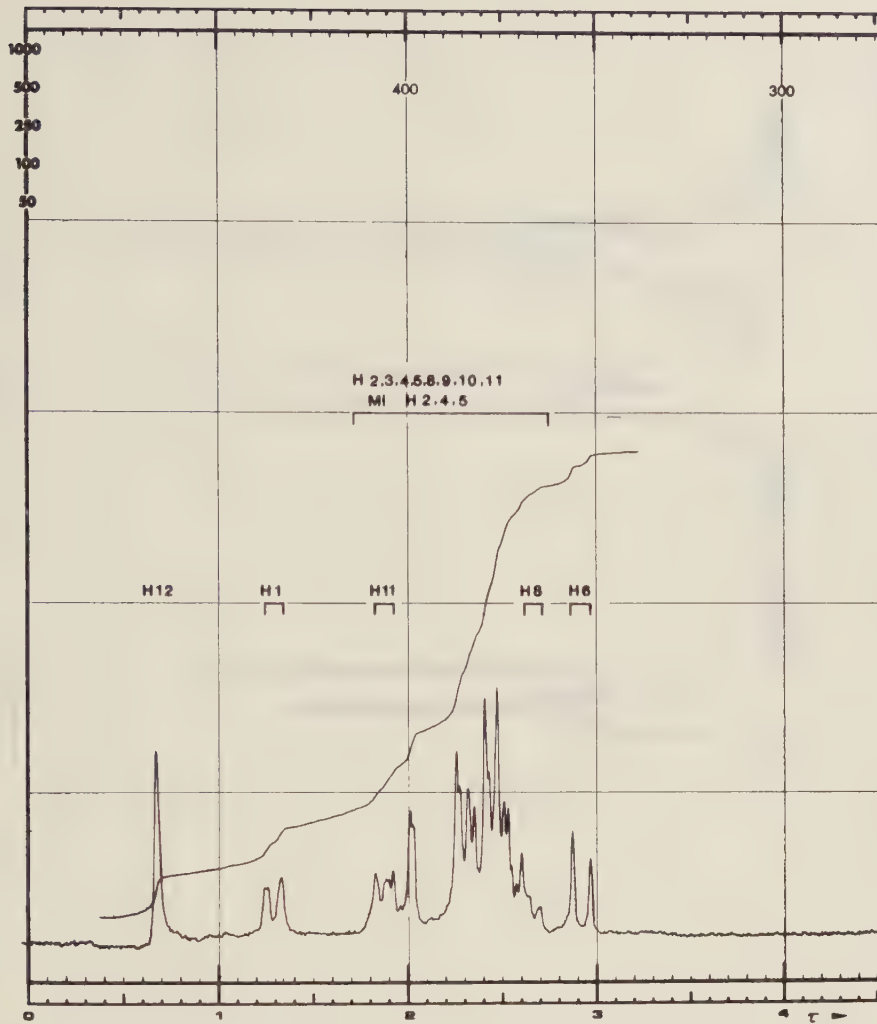


Abb. 27 100 MHz - NMR - Spektrum des BAMl  
 (MI bezieht sich auf die Protonen  
 des N - Methylimidazols).



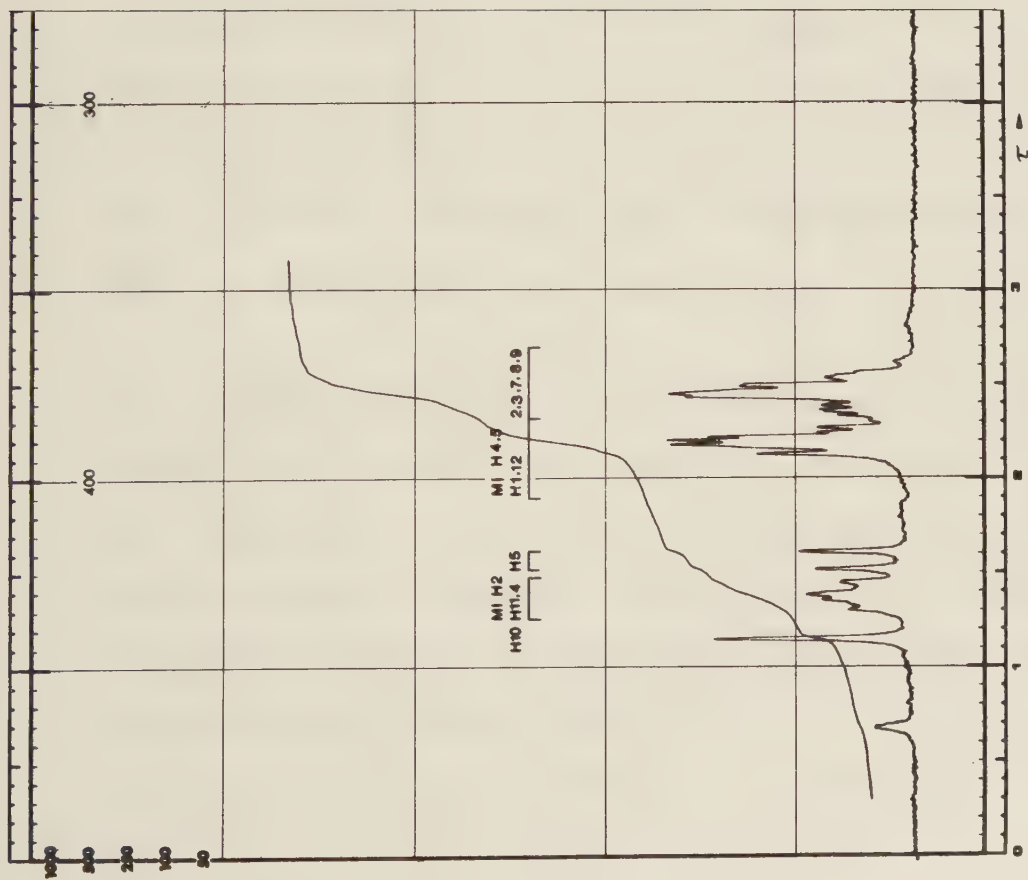


Abb. 28 100 MHz - NMR - Spektrum des CMI  
(MI bezieht sich auf die Protonen  
des N - Methylimidazols).

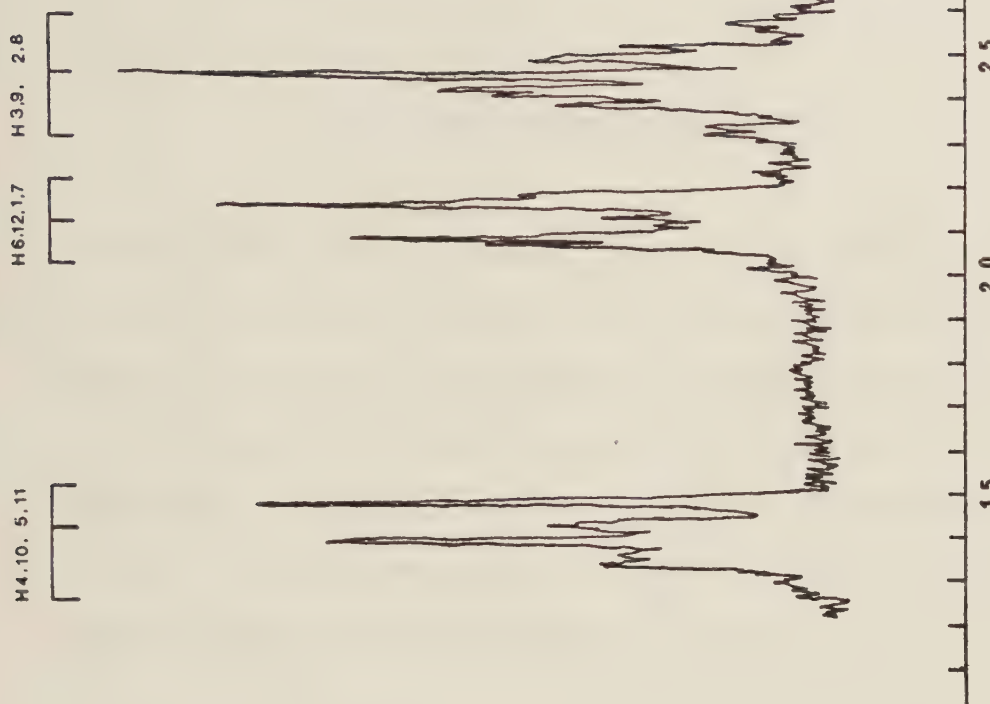


Abb. 29 100 MHz - NMR - Spektrum des Chrysens  
(Lösungsmittel  $CS_2$ ).



### Abbau der Salze nach ZINCKE.

Durch den ZINCKE - Abbau<sup>102)</sup> der Salze erhält man auch für die durch spektroskopische Daten nicht eindeutig geklärten Verbindungen sichere Beweise dafür, daß bei unseren Reaktionen, wie erwartet, die Verknüpfung zwischen der Position mit der geringsten Lokalisierungsenergie im Aromaten mit den Basen über deren nukleophiles Heteroatom erfolgt.

Aus dem CMI erhält man durch diesen Abbau 6 - Amino-chrysen, dessen Identität durch Vergleich der UV - Spektren, der  $R_F$  - Werte und der Schmelzpunkte mit authentischem Material sichergestellt ist, das durch Nitrieren und Reduzieren von Chrysen dargestellt wurde.

Der ZINCKE - Abbau sowohl des BAP als auch des BAMi führt zum 7 - Aminobenz[a]anthracen, der des PP zum 1 - Aminopyren, womit für die genannten Salze die Verknüpfungsstelle bewiesen ist. Die C6 - N - Konjugation im BPP war bereits von ROCHLITZ<sup>56)</sup> durch den ZINCKE - Abbau belegt worden, dessen Produkt mit unserem identisch ist (UV -, IR - Spektrum,  $R_F$  - Werte).



## Massenspektren.

Die beiden Salztypen - einerseits die Pyridiniumsalze PP (Abb. 30), BPP (Abb. 31) und BAP (Abb. 32), andererseits die N - Methylimidazoliumsalze BAMi und CMI - zeigen im Massenspektrometer zwei sehr verschiedene Zerfallsmuster.

Ein Charakteristikum der ersten Gruppe ist ein sehr starkes Signal, das dem jeweiligen Aminoaromaten entspricht. Er wird durch sukzessiven Abbau des Pyridinrings gebildet. Daneben deutet das Signal bei  $M/e = 79$  im BPP - Spektrum und bis zu einem gewissen Grad auch im BAP - Spektrum darauf hin, daß in diesen Fällen auch die direkte Abspaltung von Pyridin erfolgen kann. Der weitere Zerfall des BAP ist ab  $M/e = 243$  nahezu identisch mit dem des 7 - Aminobenz[a]anthracens (Abb. 33).

Auffällig ist bei allen Spektren die Abspaltung eines  $H_2CN$  - Bruchstückes ( $M = 28$ ) aus den Amino - Kohlenwasserstoffen, d.h. daß die C - N - Bindung verhält-



mäßig stabil ist.

Für die beiden Salze der zweiten Gruppe, BAMl (Abb. 34) und CMI (Abb. 35), ist das Signal bei  $M - 15$  typisch, das durch Abspaltung der  $CH_3$  - Gruppe von N - Methylimidazol entsteht.

Eigenartigerweise tritt bei diesen Salzen kein Signal bei  $M/e = 243$  auf, das den Aminoaromaten entsprechen würde. Das könnte darauf hindeuten, daß in diesen Salzen die Verknüpfung zum Aromaten nicht über das freie Stickstoffatom erfolgt, was jedoch durch den ZINCKE - Abbau widerlegt ist.

Wahrscheinlicher ist eine gelockerte Verbindung zwischen Kohlenwasserstoff und Base, worauf auch die Signale bei  $M/e = 83$  (protoniertes N - Methylimidazol) im Falle des CMI, bzw. bei  $M/e = 69$  (protoniertes Imidazol beim BAMl hindeuten.



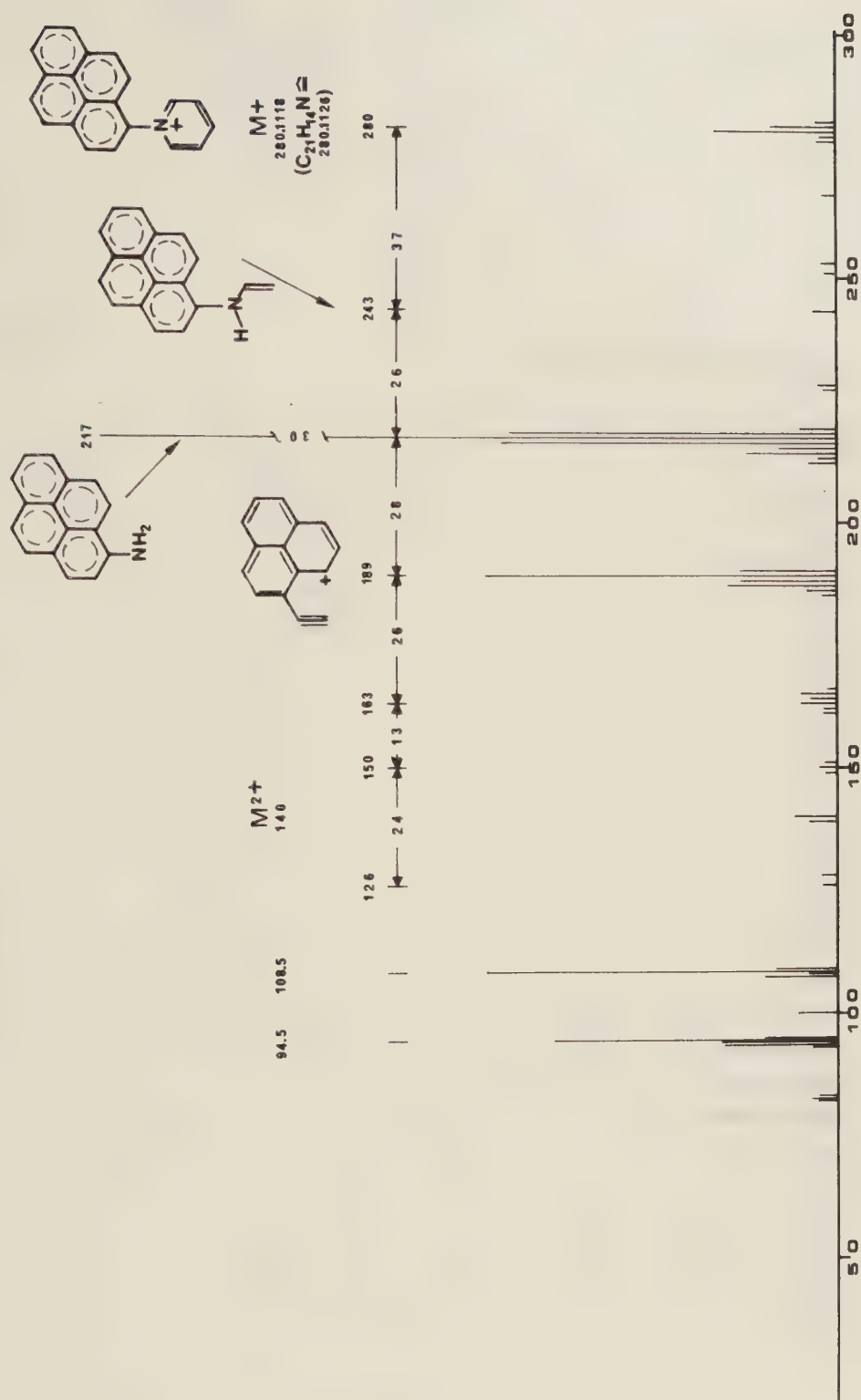


Abb. 30 Massenspektrum des PP



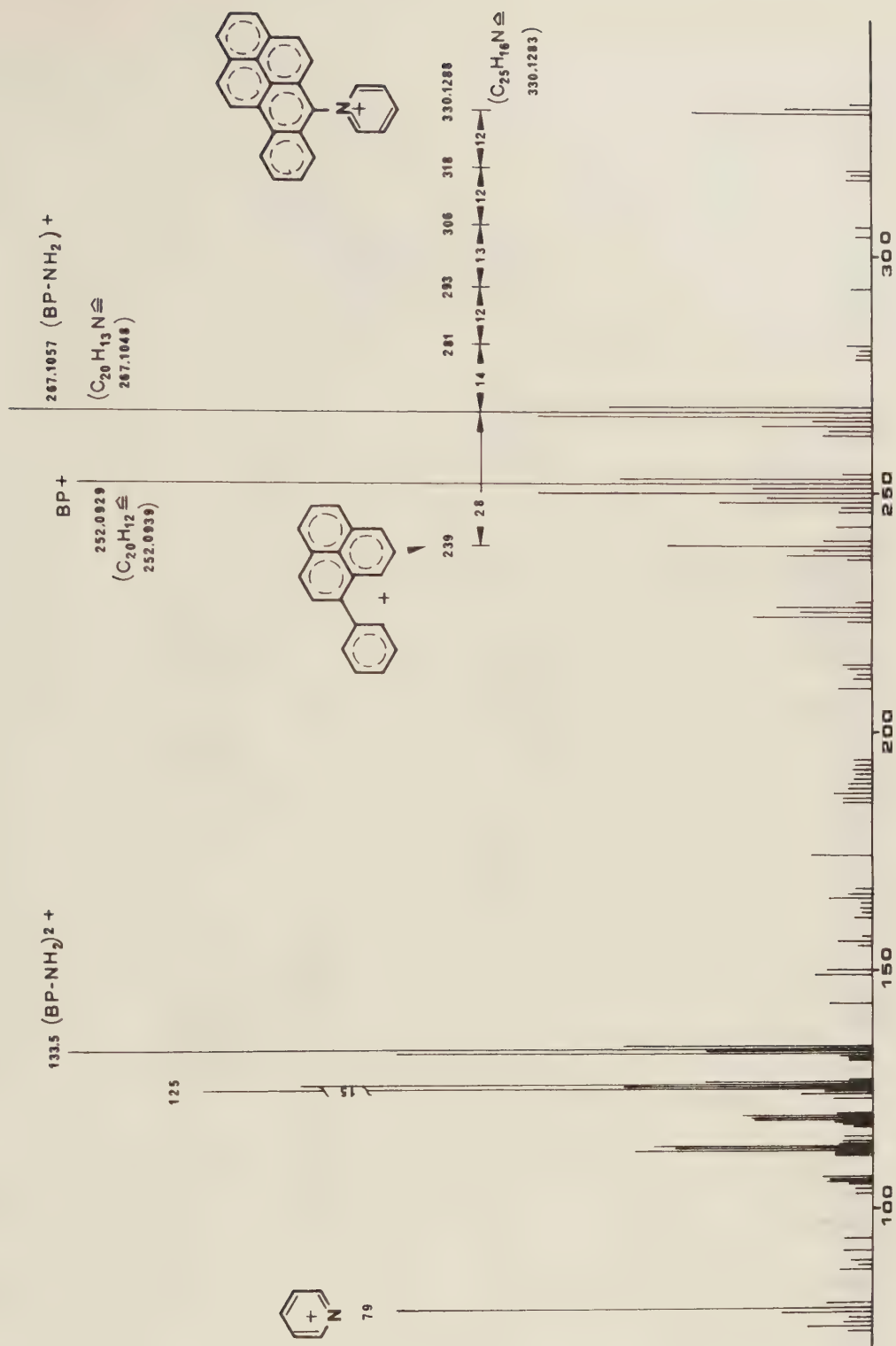


Abb. 31 Massenspektrum des BPP



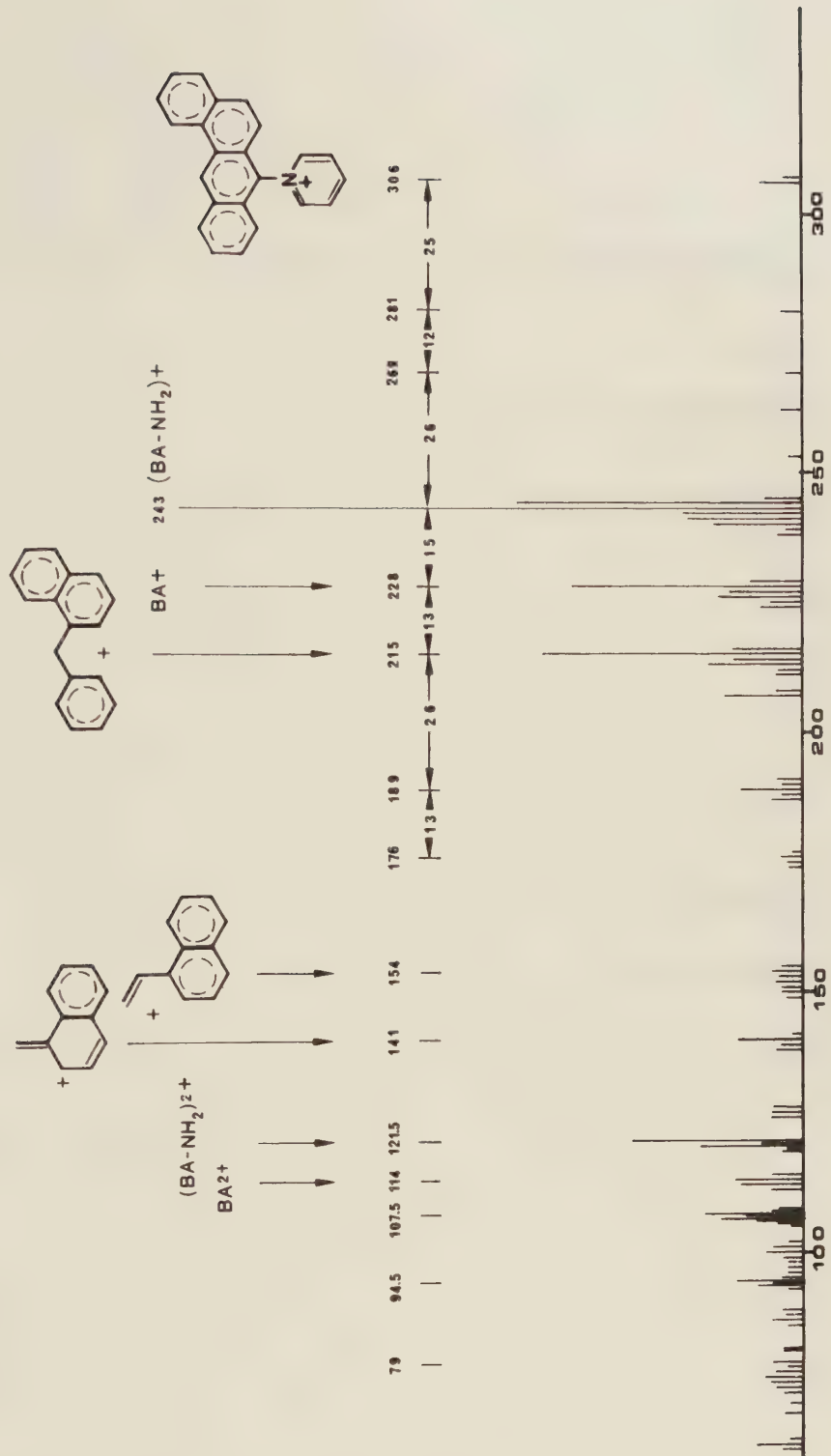


Abb. 32 Massenspektrum des BAP



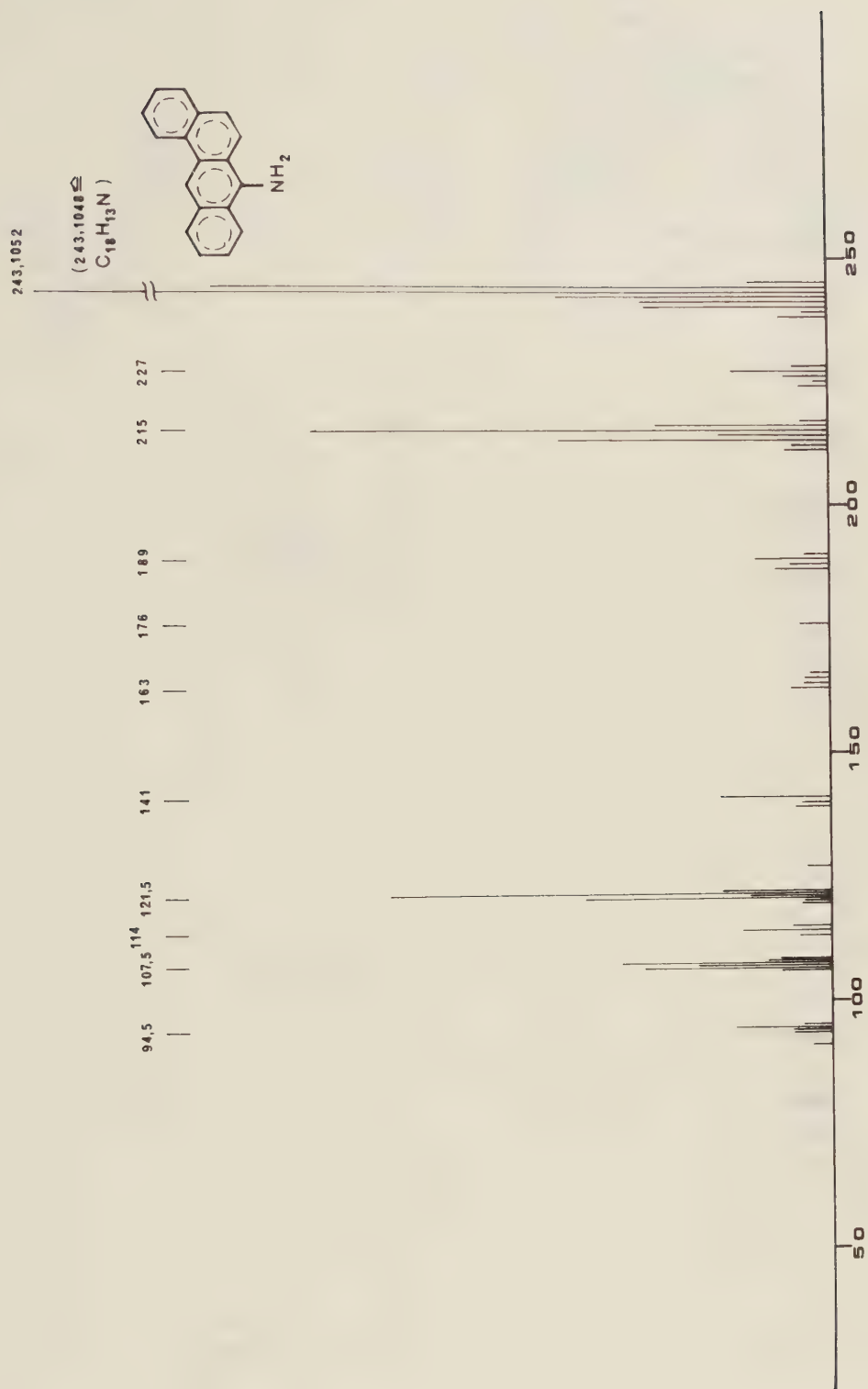


Abb. 33 Massenspektrum des 7 - Aminoanthracens



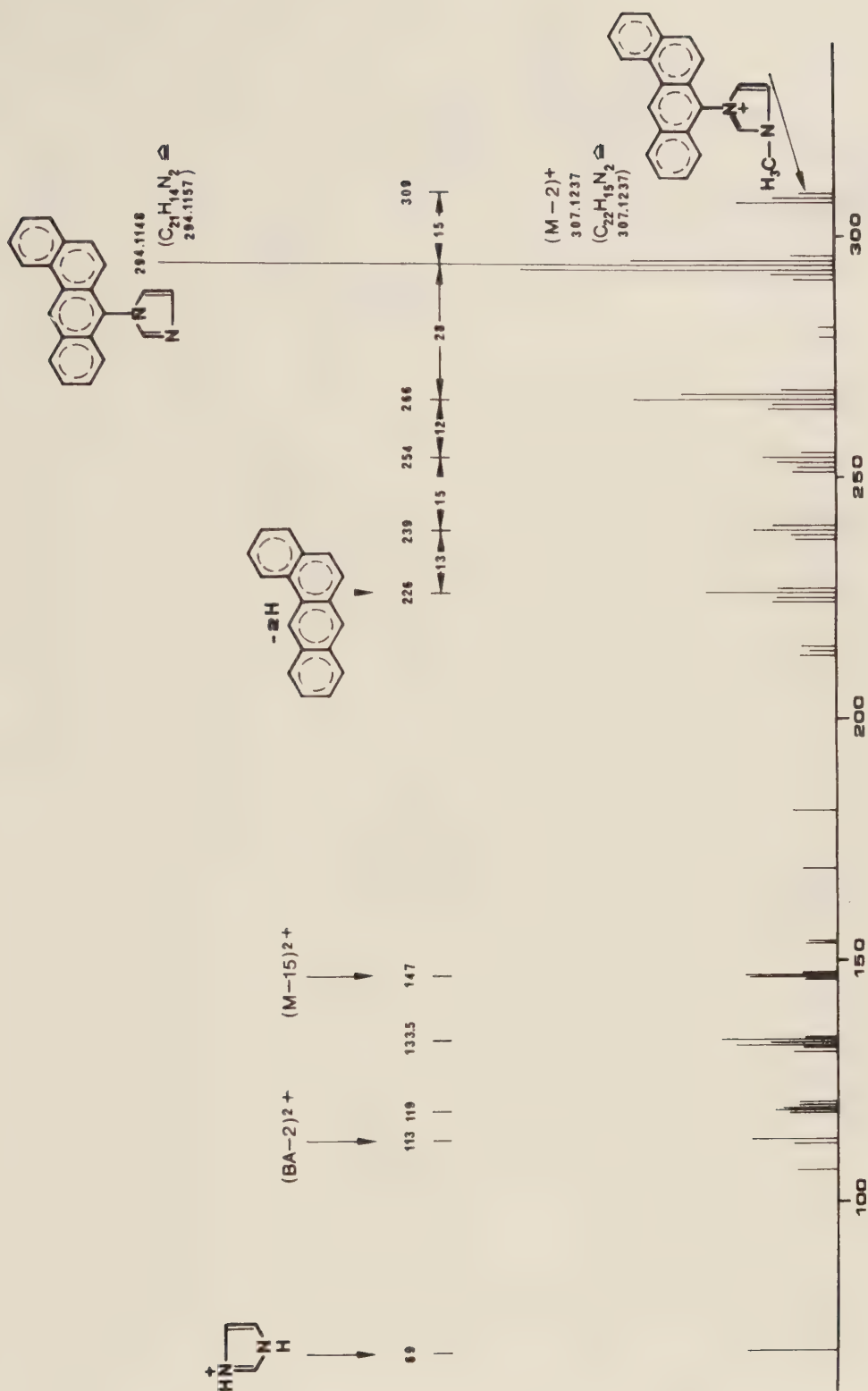
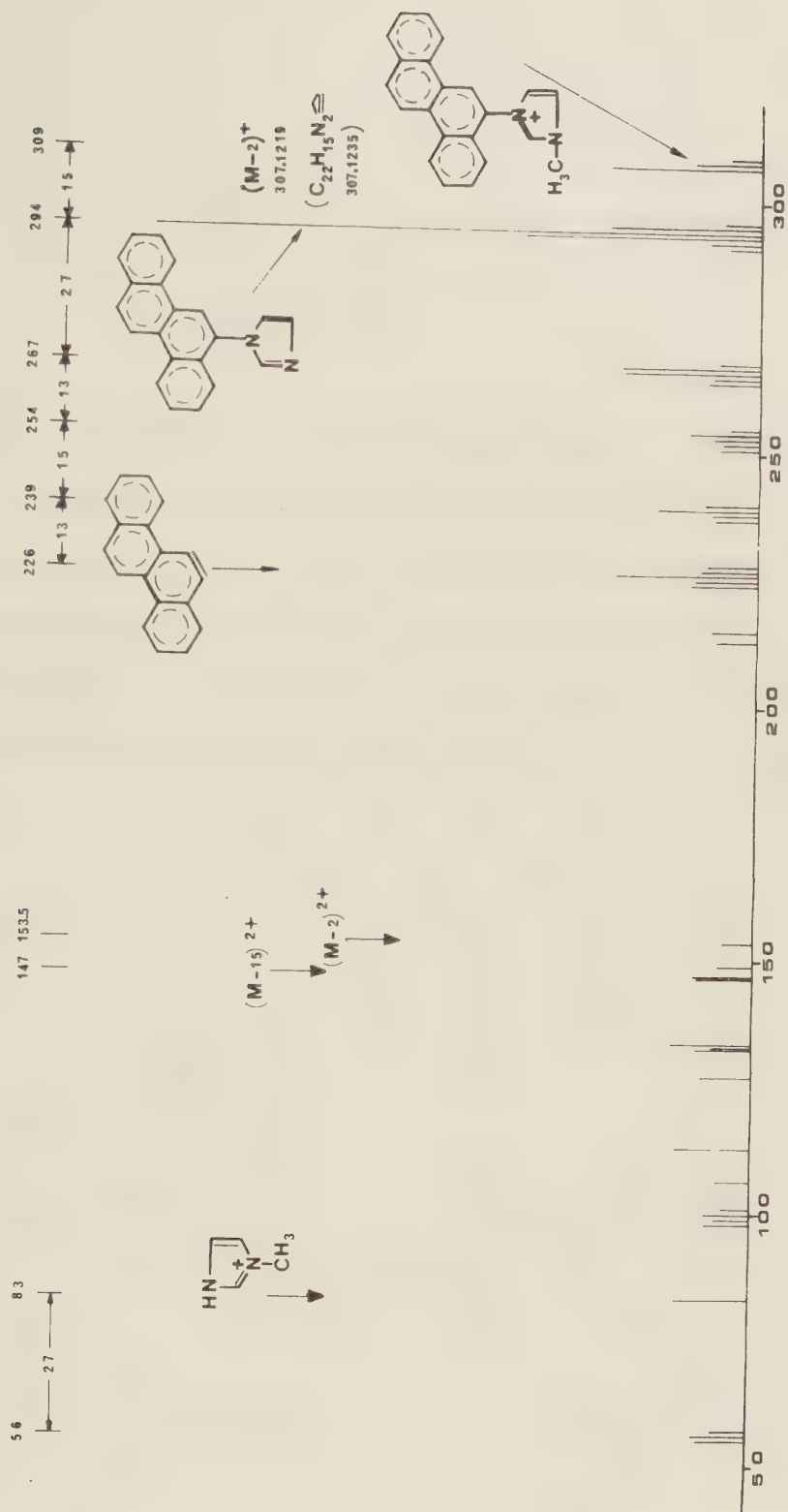


Abb. 34 Massenspektrum des BAMl





102



## UV - Spektren.

Die UV - Spektren (Abb. 36 - 40) zeigen, daß bei allen Salzen der Chromophor der polycyclischen Aromaten erhalten ist. Allgemein sind die Spektren der Konjugate weniger ausgeprägt strukturiert. Es ist bei den längerwelligen Banden eine Rotverschiebung von 8 - 12 nm, bei den kürzerwelligen eine solche von 3 - 5 nm zu beobachten.



Abb. 36 UV - Spektren von BAP und BA



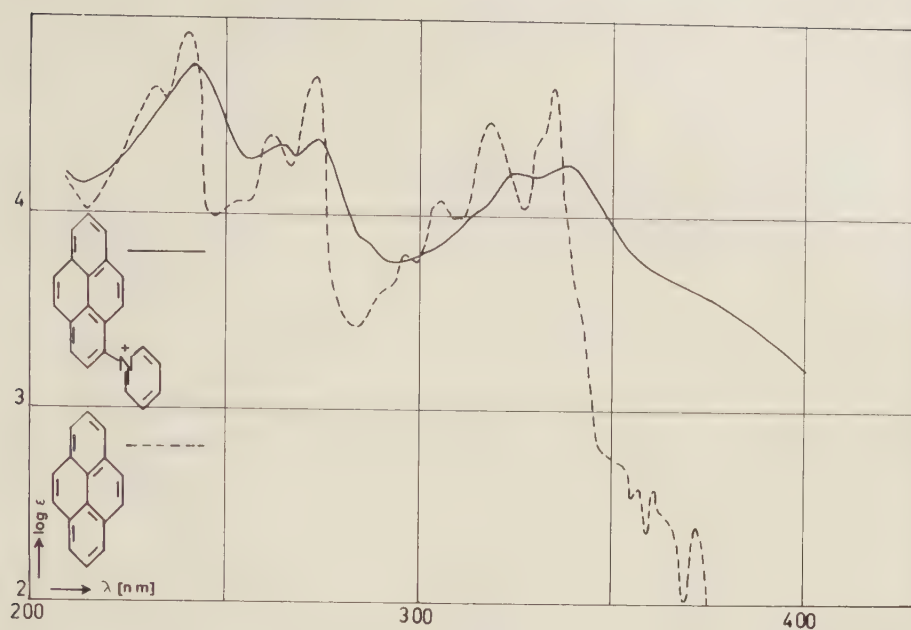


Abb. 37 UV - Spektren von PP und Pyren

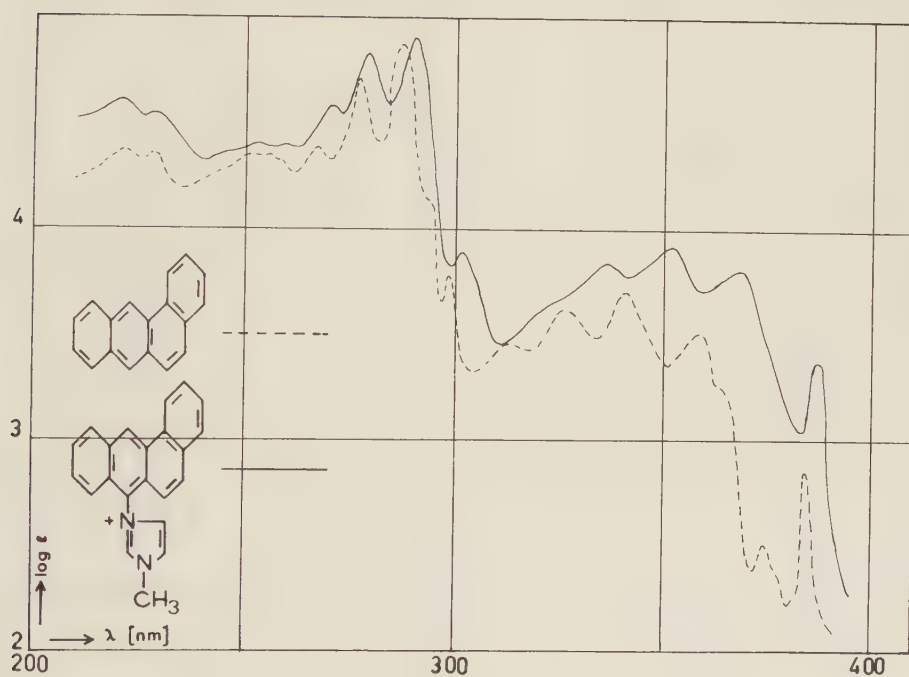


Abb. 38 UV - Spektren von BAMI und BA



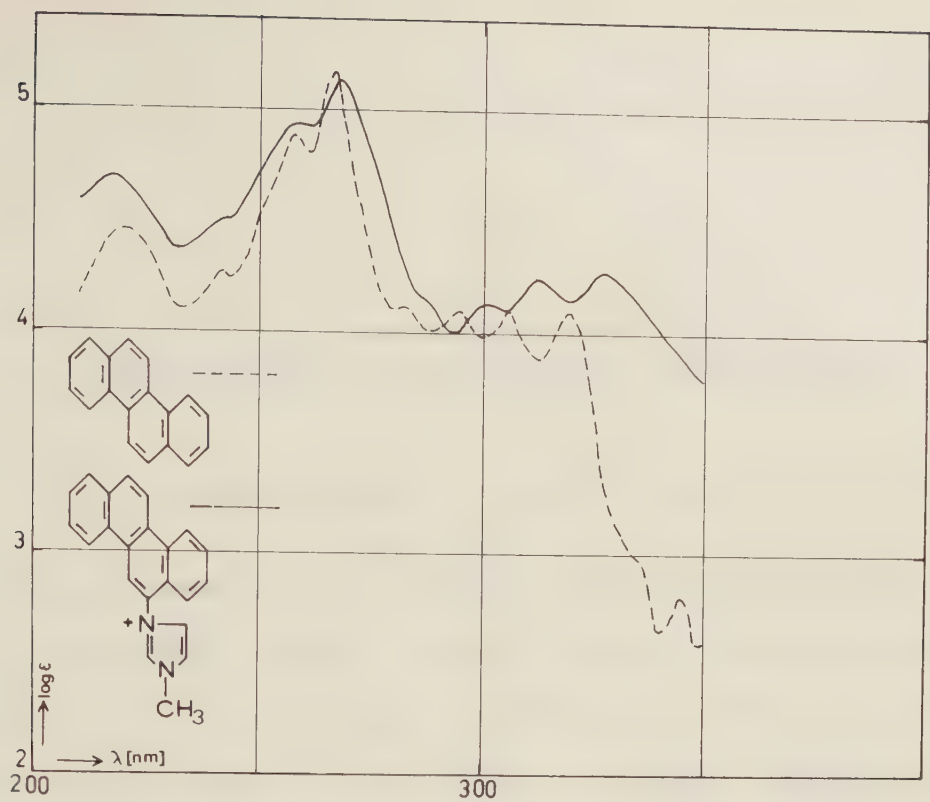


Abb. 39 UV - Spektren von CMI und Chrysen.

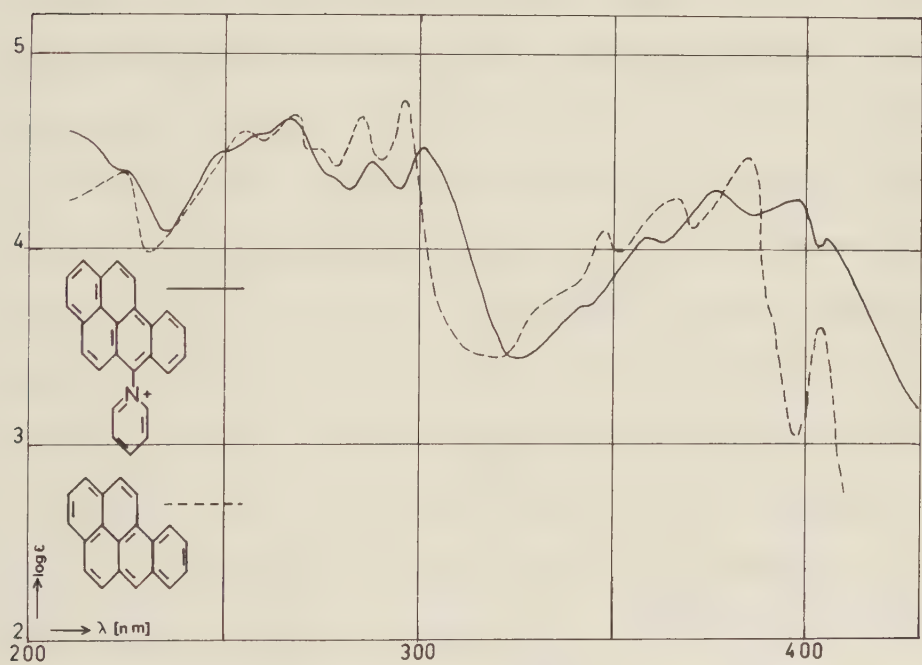


Abb. 40 UV - Spektren von BPP und BP.



#### Darstellung der untersuchten Verbindungen.

N - (6 - Benzo|a|pyrenyl) - pyridiniumchlorid.

252 mg (1 mMol) Benzo|a|pyren und 246 mg (1mMol) p - Chloranil werden in 400 ml Benzol gelöst und die Komplexlösung in einem Einliterrundkolben mit Reinststickstoff gespült. Der Kolben wird dem Sonnenlicht ausgesetzt und unter starkem Rühren werden langsam 0,8 ml (10 mMol) Pyridin in 200 ml Benzol zugetropft. Nach wenigen Minuten wird die Lösung trübe und ein brauner, flockiger Niederschlag beginnt sich abzuscheiden. Nach etwa 6 Stunden ist die benzolische Lösung klar und hellbraun. Man filtriert ab, wäscht gründlich mit Benzol und löst den Rückstand in Äthanol. Diese dunkelbraune Lösung wird mittels Äthanol über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (E. Merck, Darmstadt) chromatographiert (Säule: l = 10 cm,  $\varnothing$  = 4 cm). Dabei wird die interessierende gelbe, schwach ockerfarbene fluoreszierende Bande zusammen mit nicht umgesetzten Benzo|a|pyren rasch eluiert und somit von den rotbraunen Produkten, die aus der Reaktion des Pyridins mit p - Chloranil herrühren, abgetrennt. Zur weiteren Reinigung wird das Eluat ein-



rotiert und mit Methanol über eine Sephadex LH 20 - Säule (l = 200 cm,  $\emptyset$  = 3,5 cm) die rasch eluierte gelbe, gelb fluoreszierende Bande abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Chloroform gelöst und mit n - Hexan versetzt, wobei man feine gelbe Nadeln des Salzes erhält.

Ausbeute: 290 mg = 80% d.Th.

Ep.: 170°C (Z) (geschlossenes Rohr, vorgeheizter Block).

R<sub>F</sub>: 0,25 in Methanol + 5% Eisessig  
0,5 in 5K.

N - (7 - Benz[a]anthracenyl) - pyridiniumchlorid,

228 mg (1 mMol) Benz[a]anthracen und 246 mg (1 mMol) p - Chloranil werden in 400 ml Benzol in einem Einlitterrundkolben gelöst und die Lösung mit N<sub>2</sub> gespült. Man läßt während des Belichtens unter kräftigem Rühren 0,16 ml (2 mMol) Pyridin in 100 ml Benzol langsam zutropfen. Nach wenigen Minuten wird die gelbe Komplexlösung trübe. Nach 10 Stunden Belichten wird das Reaktionsgemisch filtriert, mit Benzol gewaschen und der braune Rückstand in Methanol gelöst. Über ei-



ne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral - Säule ( $l = 20 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 5 \text{ cm}$ ) trennt man mit Methanol braune bis rotbraune Produkte aus der Reaktion des p - Chloranils mit Pyridin ab, die im oberen Teil der Säule festgehalten werden. Das fluoreszierende Eluat wird zur Trockene einrotiert und mit Benzol/20% Äthanol erneut über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gesäult, wobei zunächst weitere Verunreinigungen eluiert werden und das gelbbraun fluoreszierende Reaktionsprodukt am Start liegen bleibt und anschließend mit absolutem Äthanol eluiert werden kann. Aus Chloroform umkristallisiert erhält man goldgelbe Nadeln.

Ausbeute:  $100 \text{ mg} = 29\% \text{ d.Th.}$

Fp.:  $200^\circ\text{C}$  (Z) (geschlossenes Rohr, vorgeheizter Block).

$R_F$ :  $0,31$  in  $\text{CH}_3\text{OH} + 5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$   
 $0,52$  in 5K.

$\text{N}^3 - (7 - \text{Benz}[a[\text{anthracenyl}] - \text{N}^1 - \text{methylimidazoliumchlorid.}$

$228 \text{ mg}$  ( $1 \text{ mMol}$ )  $\text{Benz}[a[\text{anthracen}]$  und  $246 \text{ mg}$  ( $1 \text{ mMol}$ ) p - Chloranil werden in einem 1 - Literrundkolben in



700 ml Benzol gelöst und die Lösung mit  $N_2$  gespült. Während des Belichtens läßt man unter kräftigem Rühren 0,4 ml (5 mmol) N - Methylimidazol in 50 ml Benzol langsam zutropfen. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der grünen Komplexlösung braungrüne Produkte ab. Nach 6 Stunden ist die Lösung klar. Es wird abfiltriert, gründlich mit Benzol gewaschen und der Rückstand, der sich in Äthanol mit violetter Farbe löst, mit  $C_2H_5OH$  über neutrales  $Al_2O_3$  (Säule 1 = 20 cm,  $\varnothing$  = 4 cm) gesäult. Produkte aus der Reaktion zwischen p - Chloranil und N - Methylimidazol bleiben liegen, während blau bis grün fluoreszierende Banden rasch eluiert werden. Das Eluat wird eingeeengt und mit Äthanol über Sephadex LH 20 (Säule 1 = 200 cm,  $\varnothing$  = 3,5 cm) die zuerst eluierte, blau fluoreszierende Bande abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus  $CHCl_3$  umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle.

Ausbeute: 90 mg = 25% d.Th.

Fp.: 174 - 176°C (Z) (vorgeheizter Block, geschlossenes Rohr).

$R_F$ : 0,31 in  $CH_3OH$  + 5%  $CH_3COOH$   
0,59 in 5K.



$N^3$  - (6 - Chrysenyl) -  $N^1$  - methylimidazoliumchlorid.

228 mg (1 mMol) Chrysen und 246 mg (1 mMol) p - Chloranil werden in 600 ml Benzol in einem 1 - Literrundkolben gelöst, die Lösung mit  $N_2$  gespült und während des Belichtens unter starkem Rühren langsam 0,08 ml (1 mMol) N - Methylimidazol in 50 ml Benzol zugetropft. Nach kurzer Zeit wird die Komplexlösung trübe und es scheiden sich hellbraune Flocken ab. Nach 6 Stunden wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und der Rückstand in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie beim Benz|a|anthracen - N - Methylimidazol - Konjugat beschrieben. Man erhält aus  $CHCl_3$  weiße Nadeln.

Ausbeute: 135 mg = 40% d.Th.

Fp.: 228°C (Z) (vorgeheizter Block, geschlossenes Rohr).

$R_F$ : 0,27 in  $CH_3OH$  + 5%  $CH_3COOH$   
0,56 in 5K.

N - (1 - Pyrenyl) - pyridiniumchlorid.

404 mg (2 mMol) Pyren und 492 mg (2 mMol) p - Chloranil werden in 800 ml Benzol in einem 1 Literrundkol-



ben gelöst. In die mit  $N_2$  gespülte, stark gerührte Komplexlösung läßt man während des Belichtens langsam 0,16 ml (2 mMol) Pyridin in 50 ml Benzol zutropfen. Nach kurzer Zeit scheiden sich braune, ölige Produkte ab. Nach 10 Stunden wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und der Rückstand mit Äthanol über neutrales  $Al_2O_3$  gesäult (Säule 1 = 30 cm,  $\varnothing$  = 5 cm). Die fluoreszierenden Banden werden rasch eluiert, während braune und rotbraune Produkte aus der Pyridin - p Chloranil - Reaktion zurückgehalten werden. Die fluoreszierenden Banden werden einrotiert und mit Methanol über Sephadex LH 20 (Säule 1 = 200 cm,  $\varnothing$  = 3 cm) die zuerst eluierte gelbe, gelb fluoreszierende Bande abgetrennt. Das Eluat wird einrotiert, der Rückstand in  $CHCl_3$  gelöst und mit n - Hexan das Salz in feinen, gelben Nadeln ausgefällt.

Ausbeute: 22 mg = 3,5% d.Th.

Fp.: 110°C (Z) (vorgeheizter Block, geschlossenes Rohr).

$R_F$ : 0,26 in  $CH_3OH$  + 5% Eisessig  
0,43 in 5K.



5K: 7 Tle. n - Butanol + 5 Tle. Aceton + 3 Tle. Eis-  
essig + 3 Tle. 5%  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 Tle.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$R_F$  - Werte auf DC - Fertigplatten Kieselgel 60  
(E. Merck, Darmstadt).

#### ZINCKE - Abbau.

Eine Probe des Salzes wird in wenig Wasser gelöst,  
mit einigen NaOH - Plättchen alkalisch gemacht und  
1 Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser  
verdünnt und abfiltriert. Der Rückstand wird getrock-  
net und mit Benzol über Kieselgel chromatographisch  
getrennt. Auf diese Weise lassen sich die stark  
fluoreszierenden Aminoaromaten in analysenreiner  
Form isolieren.



### Zusammenfassung.

In Erweiterung früherer Arbeiten aus unserem Arbeitskreis über nukleophile Substitutionen an polycyclischen Aromaten über deren EDA - Komplexe, fanden wir einen neuen Weg zur Dimerisierung einiger Kohlenwasserstoffe. Wir konnten zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen die Nukleophilie eines Aromaten ausreicht, um das resonanzstabilisierte Radikalkation des gleichen Kohlenwasserstoffes, das durch einen monovalenten Oxidationsschritt in einem CT - Komplex entstanden ist, nukleophil zu substituieren. Der Übergang eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor im Grundzustand wird dabei durch Protonierung des Chloranils erleichtert, weil dabei dessen Elektronenaffinität und die Coulomb - Wechselwirkung zum Aromaten stark gesteigert werden. Für die Protonierung sind starke Säuren geeignet, deren Anionen nur sehr schwach nukleophil sind.

Ausgehend von der theoretisch begründeten Überlegung, daß bei Anregung eines Komplexes mit seiner CT - Energie bei dem Übergang  $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$  in einem Einelektronen-



redoxprozeß ein Radiakationenpaar gebildet wird, haben wir versucht, das Radikalkation durch Reaktion mit nukleophilen Partnern in Form von Abfangprodukten nachzuweisen.

Die Nukleophilie des Aromaten erwies sich hierbei als zu schwach, weshalb eine Dimerisierung nicht erfolgte.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit stärker nukleophiler Agentien im Ansatz, wie Pyridin und N - Methylimidazol, gelang es jedoch, salzartige Konjugate zu isolieren. Deren Entstehen kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß intermediär durch Belichten des EDA - Komplexes das Kationradikal des Aromaten gebildet wird, welches als stark elektrophiles Teilchen mit dem Nukleophil reagiert.

Da für die monovalente Oxidation der polycyclischen Aromaten z.B. über ihre EDA - Komplexe relativ geringe Energiebeträge aufgebracht werden müssen, erscheint es gerechtfertigt, Radikalkationen als primäre aktive Spezies bei "Arylierungsreaktionen" im Zuge der chemischen Carcinogenese zu betrachten.



Das von uns aufgefundene photochemische Verfahren könnte bei entsprechender Abwandlung der nukleophilen Partner dazu dienen, Modellkörper herzustellen, die zur Klärung der carcinogenen Wirksamkeit polykondensierter Aromaten beitragen können.



# Literaturverzeichnis

- 1) Kennaway E. Biochem. J. 24, 497 (1930)
- 2) Miller E.C. Cancer Res. 11, 100 (1951)
- 3a) Heidelberger C.  
Weiss S.M. Cancer Res. 11, 855 (1951)
- 3b) Weist W.G.  
Heidelberger C. Cancer Res. 13, 250 (1953)
- 4) Allison A.C.  
Nash T. Nature 197, 758 (1963)
- 5) Pullman A.  
Pullman B. Cancérisation par les Substances  
Chimiques et Structure Moléculaire (Masson, Paris 1955)
- 7) Mason R. Nature 181, 820 (1958)
- 8) Lovelock J.E.  
Zlatkis A.  
Becker R.S. Nature 193, 540 (1962)
- 9) Wong T.W.  
Warner N.E.  
Yang N.C. Cancer Res. 22, 1053 (1962)
- 10) Pullman A.  
Pullman B.  
Allison A.C.  
Nash T. Nature 199, 467 (1963)
- 11) Heidelberger C.  
Davenport G.R. Acta Union Intern. contra Canc-  
rum 17, 55 (1961)
- 12) Brookes P.  
Lawley P.D. Nature 202, 781 (1964)
- 13) Goshman L.M.  
Heidelberger C. Cancer Res. 27, 1678 (1967)



- 14) Pullman A.  
Pullman B. Adv. Cancer Res. 3, 117 (1955)
- 15) Boyland E. Brit. Med. Bull. 20, 121 (1966)
- 16) Miller E.C.  
Miller J.A. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 124,  
195 (1967)
- 17) Grover P.L.  
Sims P.  
Huberman E.  
Marquardt H.  
Kuroki T.  
Heidelberger C. Proc. Natl. Acad. Sci. 68, 1098  
(1971)
- 18) Marquardt H.  
Kuroki T.  
Huberman E.  
Selkirk J.K.  
Heidelberger C.  
Grover P.L.  
Sims P. Cancer Res. 32, 716 (1972)
- 19) Boyland E.  
Sims P. Biochem. J. 95, 780 (1965)
- 20) Cavalieri E.  
Calvin M. Photochem. Photobiol. 14, 641 (1971)
- 21) Blackburn G.M.  
Fenwick R.G.  
Thompson M.H. Tetrahedron Letters 7, 589 (1972)
- 22) Antonello C.  
Carlassare F.  
Rodighiero G.  
Musafo L. Gazz. Chim. Ital. 94, 1093 (1964)
- 23) Antonello C.  
Carlassare F.  
Musafo L. Gazz. Chim. Ital. 98, 30 (1968)
- 24) Antonello C.  
Carlassare F. Z. Naturforsch. 25b, 1269 (1970)
- 25) Rice J.M. J. Am. Chem. Soc 86, 1444 (1964)



- 26) Ts'o P.O.P.  
Lu P. Proc. Nat. Acad. Sci. 51, 272 (1964)
- 27) Szent-Györgyi A.  
Isenberg J.  
Baird S.L. jun. Proc. Nat. Acad. Sci. 46, 1444 (1960)
- 28) Epstein S.S.  
Bulon I.  
Kaplan J.  
Small M.  
Mantel N. Nature 204, 750 (1964)
- 29) Wilk M.  
Bez W.  
Rochlitz J. Tetrahedron 22, 2599 (1966)
- 30) Pysh E.S.  
Yang N.C. J. Am. Chem. Soc. 85, 2124 (1963)
- 31) Hoppe U. Dissertation, Frankfurt 1967
- 32) Brill U. Diplomarbeit, Frankfurt, 1968
- 33) Rooney J.J.  
Pink R.C. Proc. Chem. Soc. 1961, 70
- 34) Rooney J.J.  
Pink R.C. Trans. Faraday Soc. 58, 1632 (1962)
- 35) Carrington A.  
Dravnick F.  
Symons M.S. J. Chem. Soc. 1959, 947
- 36) Forbes W.F.  
Sullivan P.D. J. Am. Chem. Soc. 88, 5508 (1966)
- 37) Buck H.M.  
Bloemhoff W.  
Oosterhoff C.J. Tetrahedron Letters 9, 5 (1960)
- 38) Lewis I.C.  
Singer L.S. J. Chem. Phys. 43, 2718 (1965)
- 39) Howarth O.W.  
Fraenkel G.K. J. Am. Chem. Soc. 88, 4514 (1966)



- 40) Lund H. Acta Chem. Scand. 11, 1323 (1957)
- 41) Friend E.  
Ohnesorge W.E. J. Org. Chem. 28, 2435 (1963)
- 42) Malachesky P.A.  
Marcoux L.S.  
Adams R.N. J. Phys. Chem. 70, 2064 (1966)
- 43) Marcoux L.S.  
Fritsch J.M.  
Adams R.N. J. Am. Chem. Soc. 89, 5766 (1967)
- 44) Phelps J.  
Santhanam K.S.V.  
Bard A.J. J. Am. Chem. Soc. 89, 1752 (1967)
- 45) Manning G.  
Parker V.D.  
Adams R.N. J. Am. Chem. Soc. 91, 4584 (1969)
- 46) Parker V.D.  
Eberson L. a) Tetrahedron Letters 33, 2839,  
2843 (1969)  
b) Acta Chem. Scand. 24, 3542 (1970)  
c) J. Am. Chem. Soc. 92, 7488 (1970)
- 47) Hammerich O.  
Moe N.  
Parker V.D. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 156
- 49) Wilk M.  
Hoppe U.  
Taupp W.  
Rochlitz J. J. Chromatogr. 27, 311 (1967)
- 48) Hammerich O.  
Parker V.D. J. Elektroanal. Chem. 38, App.  
9 - 12 (1972)
- 50) Shinitzky M. Int. Kongr. Pharmakol. 4. (Basel  
1970) Bd 1, 300
- 51) Mickhailovskii G.E.  
Kozlov Y.P. Tr. Mosk. Obshchest. Ispyt. Priro.  
39, 130 (1972) (CA 78, 155 712)
- 52) Fried J.  
Schumm D.E. J. Am. Chem. Soc. 89, 5508 (1967)



- 53) Hsu W.T.  
Moohr W.  
Weiss B.S. Proc. Natl. Acad. Sci. 53, 517 (1965)
- 54) Knöll U. Diplomarbeit, Frankfurt 1969
- 55) Ts'o P.O.P.  
Lesko S.A.  
Umans R.S. Jerusalem Symp. Quantum Chem.  
Biochem. 1, (1969)
- 56) Rochlitz J. Tetrahedron 23, 3043 (1967)
- 57) Wilk M.  
Girke W. Jerusalem Symp. Quantum Chem.  
Biochem. 1, (1969)
- 58) Briegleb G. Elektronen- Donator- Akzeptor-  
Komplexe. (Springer, Berlin 1961)
- 59) Bijl D.  
Kainer H.  
Rose-Innes A.C. Naturwiss. 41, 303 (1954)
- 60) Wilk M.  
Hoppe U. Liebigs Ann. 727, 81 (1969)
- 61) Shine H.J.  
Silber J.J.  
Bussey R.J.  
Okuyama T. J. Org. Chem. 37, 2691 (1972)  
(s. dort weitere Lit.)
- 62) Merkle F.H.  
Discher C.A. Anal. Chem. 36, 1639 (1964)
- 63) Machmer P. Z. Naturf. 21b, 806 (1966)
- 64) Eastman J.W.  
Engelsma G.  
Calvin M. J. Am. Chem. Soc. 84, 1339 (1962)
- 65) Foster R.  
Thomson T.J. Trans. Faraday Soc. 58, 860 (1962)
- 66) Isenberg J.  
Baird S.L. jun. J. Am. Chem. Soc. 84, 3803 (1962)



- 67) Kainer H.  
Überle A. Chem. Ber. 88, 1147 (1955)
- 68) Dewar M.J.S. J. Am. Chem. Soc. 74, 3357 (1952)
- 69) Buu-Hoi N.P.  
Daudel P.  
Daudel R.  
Vroelant C. Bull.Soc. Chim. France 1949, 211
- 70) Fukui K.  
Yonezawa T.  
Shingu H. J. Chem. Phys. 20, 722 (1952)
- 71) Cooper J.T.  
Forbes W.F. Can. J. Chem. 46, 115\_ (1968)
- 72) Fatiadi A.J. J. Org. Chem. 32, 2903 (1967)
- 73) Förster T.  
Kasper K. Z. Phys. Chem. N.F. 1, 275 (1954)
- 74) Bell F.  
Waring D.H. J. Chem. Soc. 1949, 267
- 75) Girke W. Dissertation, Frankfurt 1970
- 76) Mulliken R.S. J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952)
- 77) Czekalle J.  
Meyer K.O. Z. Phys. Chem. N.F. 27, 185 (1961)
- 78) Short G.D.  
Parker C.A. Spectrochim. Acta 23A, 2487 (1967)
- 79) Lagercrantz C.  
Yhland M. Acta Chem. Scand. 16, 1043 (1962)
- 80) Ward R.L. J. Chem. Phys. 39, 852 (1963)
- 81) Kawai K.  
Yamamoto N.  
Tsubomurah H. Bull. Chem. Soc. Japan 42, 369 (1969)



- 82) Grellmann K.H.  
Watkins A.R.  
Weller A. J. Phys. Chem. 76, 469 (1972)  
(s. dort weitere Lit.)
- 83) Weller A.  
Zachariasse K. J. Chem. Phys. 46, 4984 (1967)  
Chem. Phys. Lett. 10, 197, 424,  
590 (1971)
- 84) Goldschmidt C.R.  
Potashnik R.  
Ottolenghi M. J. Phys. Chem. 75, 1025 (1971)
- 85) Knibbe H.  
Rehm D.  
Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72,  
257 (1968)
- 86) Kuratsune M.  
Hirohata T. Nat. Cancer Inst. Monograph 9,  
117 (1962)
- 87) Bredoux F. Bull. Soc. Chim. France 10, 4180  
(1968)
- 88) Moore R.F.  
Waters W.A. J. Chem. Soc. 1953, 3405
- 89) Imbert H. Compt. rend. 133, 162, 233, 633,  
939 (1901)
- 90) Schönberg A.  
Ismail A.F.A. J. Chem. Soc. 1940, 1374
- 91) Pullman A.  
Pullman B. Jerusalem Symp. Quantum Chem.  
Biochem. 1, (1969)
- 92) Ilten D.F.  
Calvin M. J. Chem. Phys. 42, 3760 (1965)
- 93) Potashnik R.  
Goldschmidt C.R.  
Ottolenghi M. J. Phys. Chem. 73, 3170 (1969)



- 94) Kirichenko J.N.  
Valshanskii V.A.  
Smolyaninov J.V. Zh. Fiz. Khim. 46, 2955 (1972)
- 95) Johnson M.D.  
Calvin M. Nature 241, 271 (1973)
- 96) Haigh C.W.  
Mallion R.B. J. Molec. Spectrosc. 29, 478 (1969)
- 97) Kazcka M.  
Urbanski T. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser.  
Chim. 16, 347 (1968)
- 98) Batterham T.J.  
Tsai L.  
Ziffer H. Aust. J. Chem. 18, 1959 (1965)
- 99) Memory J.D.  
Parker G.W.  
Halsey J.C. J. Chem. Phys. 45, 3567 (1966)
- 100) Martin R.H.  
Defay N.  
Geerts-Evrard F.  
Bogaert-Verhoogen D. Tetrahedron, Suppl. 8, Pt I  
181 (1966)
- 101) Mannschreck A.  
Seitz W.  
Staab H.A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67,  
470 (1963)
- 102) Zincke T.  
Würker W. Liebigs Ann. 338, 107 (1905)
- 103) Boyland E. Jerusalem Symp. Quantum Chem.  
Biochem. 1, (1969)
- 104) Dipple A.  
Lawley P.D.  
Brookes P. Europ. J. Cancer 4, 493 (1968)
- 105) Lesko S.  
Ts'o P.O.P.  
Umans R. Biochem. 8, 2291 (1969)



- 106) Hoffmann H.  
Lesko S.  
Ts'o P.O.P. Biochem. 9, 2594 (1970)
- 107) Caspary W.  
Cohen B.  
Lesko S.  
Ts'o P.O.P. Biochem. 12, 2649 (1973)
- 108) Jeftić L.  
Adams R.N. J. Am. Chem. Soc. 92, 1332 (1970)
- 109) Nagata C.  
Inomata M.  
Kodama M.  
Tagashira Y. GANN 59, 289 (1968)
- 110) Caspary W.  
Lesko S.  
Loentzen R.  
Ts'o P.O.P. Abstr. 17<sup>th</sup> Annu. Meeting Biophys.  
Soc. Columbus, Ohio, 26 (1973)
- 111) Flockhart B.D.  
Scott J.A.N.  
Pink R.C. Trans. Faraday Soc. 62, 730 (1966)
- 112) Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy  
Nankodo Co, 1962
- 113) Masuhara H.  
Shimada M.  
Mataga N. Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3316 (1970)
- 114) Briegleb G.  
Czekalla J.  
Reuss G. Z. Phys. Chem. N.F. 30, 333 (1961)
- 115) Briegleb G.  
Czekalla J. Z. Elektrochem. 63, 6 (1959)
- 116) Briegleb G.  
Czekalla J. Angew. Chem. 72, 401 (1960)
- 117) Birks J.B.  
Slifkin M.A. Nature 191, 761 (1961)



### Lebenslauf.

Ich, Lutz Schrott, bin am 5. September 1940 in St. Joachimsthal (heute CSR) geboren, als Sohn des Dr. Richard Schrott.

Nach der Aussiedlung habe ich die Volksschule in Weiden i.d.Opf. besucht. 1951 trat ich auf die Knabenoberrealschule über, wo ich im Juni 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Wintersemester 1960/61 begann für mich das Studium an der Universität München. Ich belegte für das höhere Lehramt die Fächer Biologie, Chemie und Erdkunde.

Im Sommersemester 1962 erhielt ich die Zulassung zum Chemiestudium und legte am 7. Mai 1965 die Vordiplomprüfung ab.

Danach setzte ich mein Studium an der J.W. Goethe-Universität in Frankfurt fort, wo ich am 28. November 1969 die Diplomhauptprüfung bestand.



Seit 1970 arbeite ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Wilk an meiner Dissertation "Nukleophile Substitution polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe über ihre EDA - Komplexe im Grund- und Anregungszustand".

Im August 1966 habe ich geheiratet.

In den Semesterferien der Jahre 1961 - 67 habe ich in den Hauptlabors der Farbwerke Hoechst als Werkstudent gearbeitet.

Von Dezember 1969 bis Dezember 1972 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. Faessler, Prof. Dr. Wiberg, Prof. Dr. Huisgen, Prof. Dr. Wille, Prof. Dr. Dickel, Prof. Dr. Fischer, Prof. Dr. Rollwagen, Prof. Dr. Schwab, Prof. Dr. Hartmann, Prof. Dr. Freise, Prof. Dr. Royen, Prof. Dr. Ried, Prof. Dr. Wieland, Prof. Dr. O'Daniel, Prof. Dr. Fritz, Prof. Dr. Palm, Prof. Dr. Laubender und Prof. Dr. Wilk.









